AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR
Forschungsbereich Geo- und Kosmoswissenschaften
ZENTRALINSTITUT FÜR PHYSIK DER ERDE

Veröffentlichungen des Zentralinstituts für Physik der Erde
Nr. 57

Veränderungen des Materialverhaltens unter planetaren Bedingungen

von

F. Frölich und H. Vollstädt

Als Manuskript gedruckt
Potsdam 1979

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung	5
2.	Grundlagen der Physik des Kristallgitters	6
2.1.	Gesetzmäßigkeiten des Gitterverbandes	6
2.2.	Beispiele	10
2.2.1.	Spinellgitter	10
2.2.2.	Inselsilikatgitter	17
2.2.3.	Gerüstsilikatgitter	19
2.2.4.	Oxidgitter	22
2.2.4.1.	NaCl-Typ	22
2.2.4.2.	CsCl-Typ	24
2.2.5.	Diamantgitter	26
2.3.	Nachweismöglichkeiten	28
2.3.1.	Monochromatische Strahlung	28
2.3.2.	Partikelstrahlung	41
3.	Bindungssituationen: Veränderungen der atomaren Elektronenhülle im Gitterverbund	44
3.1.	Ionare Bindungen	47
3.2.	Kovalente Bindungen	56
3.3.	"Metallische" Bindungen	67
4.	Kristallfeld-Auswirkungen: Umbesetzung der Quantenzustände der Koordinationszentren	70
5.	Mechanisches Verhalten	86
5.1.	Elastisches Verhalten	90
5.2.	Säkular-plastisches Verhalten	96
5.3.	Sprödes Verhalten	100
5.4.	Kritische Zwischeneinschätzung	104
6.	Magnetisches Verhalten	106
7.	Elektrisches Verhalten	139
8.	Thermisches Verhalten	153
9.	Radioaktives Verhalten	164
10.	Auswertungen im Hinblick auf die Kontrastsituationen und die Grenzen unseres Planetensystems	169

A6219/79

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Zusammenfassung

Detaillierte Auswertungen von Ergebnissen komplexer Untersuchungen über die Verhaltensänderungen der terrestrischen Materie mit zunehmender Tiefe können heute bereits als Test zur Kontrolle planetarer Entwicklungskonzeptionen genutzt werden, zumal die Erde unbestritten das am besten erforschte Objekt unseres Planetensystems ist und es absurd wäre, den terrestrischen Fall als kosmische Singularität anzusehen. In diese Richtung zielt die nachstehende Darstellung.

Summary

Detailed analyses of results of complex investigations on behaviour changing of the terrestrial matter within increasing depths can be used to control conceptions concerning planetary formations - as the Earth is doubtless the best explored object of our planetary system and it should be absurd to regard the terrestrial case as a cosmic singularity. The following considerations tend to this direction.

Résumé

Les résultats détailliés des recherches complexes sur les variations des propriétés de la matière terrestre en cas de variation de sa situation dans l'intérieur de la terre ont été utilisés pour examiner les conceptions sur évolution planétaire, particulièrement terrestre.

Резюме

Подробный анализ результатов комплексных исследований поведения земного вещества в зависимости от глубины уже сегодня можно использовать для проверки концепций эволюции планет, так как Земля бесспорно является лучше всего исследованным объектом нашей системы планет, и было бы странно принимать Землю за особенность во Вселенной. На это направлено следующее изложение.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

1. Einleitung

Die Entwicklung der Geowissenschaften zur planetaren Geophysik erzwang bekanntermaßen eine detailliertere Materieforschung, um die Verhaltensänderungen unter den planetaren Bedingungen erfassen zu können, da das Erdinnere nur indirekt erschließbar ist. Die experimentelle Hochdruckphysik sowie Mineralsynthesen unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen einerseits und die theoretische Festkörperphysik andererseits haben inzwischen Erkenntnisse ermöglicht, die es gestatten, die Auswirkungen der druck- und temperaturbedingten sowie der geochemisch ausgelösten Verhaltensänderungen der Materie bis in das Detail zu erfassen.

Die vorliegende Arbeit soll dazu beitragen, diese neuen Erfahrungen einer entsprechenden Nutzung zugänglich zu machen, und zwar dadurch, daß die Gesetzmäßigkeiten in den zu berücksichtigenden Bereichen ausreichend ausfünrlich dargestellt und diskutiert sowie die Nachweismöglichkeiten, die Kontrollteste und Überprüfungskriterien im Detail erläutert werden. Gerade hieran hat es bisher gefehlt, was einesteils zu gelegentlichen Fehlschlüssen führte und anderenteils zu einer gewissen Scheu, die ungewohnten neuen Aspekte (die naturgemäß eine entsprechende Einarbeitung erfordern) zu nutzen. In diesem Zusammenhang soll die Arbeit auch als Hilfsmittel für junge Wissenschaftler verstanden werden, die sich in Teilgebiete der planetaren Geophysik einzuarbeiten beabsichtigen.

Auf der Grundlage der zahlreichen bereits vorliegenden Erkundungsergebnisse und unter Auswertung und Nutzung der in jüngster Zeit gewonnenen neuen Aspekte über die unterschiedlichen Gegebenheiten im planetaren Raum ergibt sich ein relativ "engmaschiges Netz der Zusammenhänge" hinsichtlich des Materieverhaltens unter den extremen Verhältnissen des Inneren der Planeten. Der hierbei zu berücksichtigende Rahmen wird einerseits durch die Unterschiede in der Zusammensetzung der Materie zwischen den erdähnlichen und den Riesenplaneten bestimmt, andererseits durch die Beeinflussungsfaktoren Druck und Temperatur sowie durch die Auswirkungen von Feuchtigkeitsspuren im überkritischen Bereich:

Verhaltensänderungen in den Gebieten:

"terrestrische" Planeten:	planetare Riesen:
Silikate ... Oxide	H ... He
... Sulfide	... Restanteile

Normaldruck ... Hochdruck
Normaltemperatur ... Schmelztemperatur
trocken ... feucht (Spuren)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

2. Grundlagen der Physik des Kristallgitters

Wie aus dem Inhaltsverzeichnis zu entnehmen ist, handelt es sich hier um eine Kristallphysik, die auf die wesentlichen Aspekte des vorgegebenen Rahmens begrenzt ist, hier allerdings vertieft wurde, wobei besonderer Wert auf die Verdeutlichung der Details der Nachweismöglichkeiten gelegt wurde. Die Erweiterung hinsichtlich der sog. PTC-Auswirkungen - der durch Druck-, Temperatur- und geochemische Einflüsse bewirkten Veränderungen im Materieverhalten - erfolgt in den hierauf folgenden Kapiteln.

2.1. Gesetzmäßigkeiten des Gitterverbandes

Die Regelmäßigkeit des Kristallgitteraufbaus beruht bekanntlich im wesentlichen auf der geometrischen Gesetzmäßigkeit der Kugelpackungen, da die Gitter-"Bausteine" der überwiegenden Zahl der Minerale als kugelförmig - wenigstens in nullter Näherung - angesehen werden können, was später noch zu begründen ist. Den festen Zusammenhalt dieser Kugelpackungen bewirken Bindungen (verschiedener Art) innerhalb des Gitterverbandes, auf die in Kap. 3. näher einzugehen sein wird.

Dieser kristallisierte Zustand entsteht als Folge des sich stabilisierenden Gleichgewichts der wirksamen Kräfte (PTC). Bei Änderungen der Tiefenlage - beispielsweise während des planetaren Akkumulationsprozesses - wird naturgemäß der bisherige Gleichgewichtszustand instabil, und der Gitterverband strebt ein neues, den veränderten wirksamen Kräften angepaßtes Gleichgewicht an.

Die erwähnte Kristallordnung ist im Idealfall homogen - d. h. in gleichen Richtungen gleich - und anisotrop - also in ungleichen Richtungen ungleich -; im Realfall ist die Homogenität gestört, was naturgemäß Auswirkungen auf einen Teil der physikalischen Eigenschaften - nämlich die strukturempfindlichen - hat. Solche Fehler im Kristallgitteraufbau sind:

- Punktdefekte (Lücken im Gitterverband, fehlbesetzte Gitterplätze),
- Versetzungen (eindimensionale Fehler) und die
- Kristallitgrenzen (mehrdimensionale Defekte).

Sie müssen bei den strukturempfindlichen Gitterphänomenen, beispielsweise bei dem magnetischen Verhalten sowie der elektrischen Leitfähigkeit, berücksichtigt werden.

Der Gitterverband ist allerdings nur am absoluten Nullpunkt starr fixiert, bei zunehmenden Temperaturen ($T > 0$ °K) beginnen die Gitter-"Bausteine" mit wachsender Amplitude um ihre Normalposition zu schwingen, was naturgemäß den Bindungskräften entgegenwirkt. Diese Bindungskräfte werden andererseits auch durch die obigen Gitterdefekte gestört. Da nun die Defektkonzentration an den Kristallitgrenzen und in den angrenzenden Intergranularbereichen am höchsten ist, müssen sich die beginnenden thermischen Einwirkungen am stärksten hier auswirken. Hierauf wird noch im einzelnen einzugehen sein. Bei Annäherung an den Bereich der Schmelztemperatur wird hier zuerst die zuvor stabile Gittersituation in eine instabile übergeführt; der schmelzflüssige Zustand ist somit zunächst noch quasikristallin, und zwar in begrenzten Teilbereichen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Zur Kennzeichnung der verschiedenen Gittersymmetrien läßt sich die Gesamtzahl aller möglichen Translationen, Drehungen und Spiegelungen verwenden, die regelmäßig begrenzte, ebene Flächen in sich überführen, also zur Deckung bringen.

Mit solchen Operationen wie Translationen, Drehungen um Achsen - rechtwinklig und geneigt zur Ausgangsebene - und Spiegelungen lassen sich die unterschiedlichen Kristallgittertypen reproduzieren, allerdings nur mit ganzzahligen Teilen (n) von 360°, und zwar nur mit $n = 1, 2, 3, 4, 6$, da nur dann eine lückenlose Raumerfüllung gewährleistet ist. Hieraus folgen die 7 Kristallsysteme:

	Achsenverhältnisse	Winkelverhältnisse
kubisch	$a_o = b_o = c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
rhomboedrisch	$a_o = b_o = c_o$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$
tetragonal	$a_o = b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
hexagonal / trigonal }	$a_o = b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = 90°,\ \gamma = 60°$
rhombisch	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$
monoklin	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha = \gamma = 90°,\ \beta \neq 90°$
triklin	$a_o \neq b_o \neq c_o$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$

Weitere Gliederungen ergeben sich auf folgende Weise:

1. E i n f a c h primitive Gitter; nur die Eckpunkte des Parallelepipeds sind mit identischen Punkten besetzt; Bezeichnung: P (auch im hexagonalen System), R (im rhomboedrischen System).
2. Z w e i f a c h primitive Gitter; einseitig flächenzentriert: Bezeichnung A, B oder C, innenzentriert: Bezeichnung I.
3. V i e r f a c h primitive Gitter; allseitig flächenzentriert, Bezeichnung: F.

Daraus folgen 14 BRAVAIS-(Translations-)Gitter:

1. kubisch: P
2. kubisch: I
3. kubisch: F
4. rhomboedrisch: R
5. tetragonal: P = A
6. tetragonal: I = F
7. hexagonal: P
8. rhombisch: P
9. rhombisch: A
10. rhombisch: I
11. rhombisch: F
12. monoklin: P
13. monoklin: F
14. triklin: P

Kennzeichnung der Symmetrie-Operationen:

Drehungen: n entspricht der Zähligkeit der Drehachse, d. h. der Anzahl der Drehschritte bis zur Erreichung der Identität ≙ 360°;

Spiegelungen: m an einer vertikalen Fläche entspricht 1/m an einer horizontalen Fläche;

Inversionen: Spiegelungen an einem Punkt - dem Symmetriezentrum;

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Drehspiegelungen: Inversionsdrehungen; $\bar{n}$ ≙ Achse, $\bar{1}$ ≡ Inversion, $\bar{2}$ ≡ m, $\bar{3}$ ≡ 3 + Inversion, $\bar{4}$ ≡ Drehspiegelung, $\bar{6}$ ≡ 3 + m.

Diese Symmetrie-Operationen führen zu 32 Kristallklassen; internationale Symbolik:

kubisch: 23, m3, 432, $\bar{4}$3m, m3m
(T) (T_h) (O) (T_d) (O_h) (SCHÖNFLIES-Symbolik)
(h bezeichnet das horizontale, d das diagonale Symmetrie-Element.)
tetragonal: 4, $\bar{4}$, 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}$2m, 4/mmm
"4 über m"
hexagonal: 6, $\bar{6}$, 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}$2m, 6/mmm
trigonal (rhomboedrisch): 3, $\bar{3}$, 3m, $\bar{3}$m, 32
rhombisch: 222, mm2, mmm
monoklin: 2, m, 2/m
triklin: 1, $\bar{1}$

Translation + Drehung → Schraubung
Translation + Spiegelung → Gleitspiegelung

Hieraus folgen 230 Kombinationsmöglichkeiten und dementsprechend 230 Raumgruppen.

Weitere Kennzeichnungen:
Gitter p u n k t e : durch Koordinaten $a_o x$, $b_o y$, $c_o z$ fixiert
(a_o, b_o, c_o bezeichnen Identitätsabstand bzw. -periode);
z. B.: P-Gitter: 0, 0, 0 F-Gitter: 0, 0, 0
I-Gitter: 0, 0, 0 1/2, 1/2, 0
1/2, 1/2, 1/2 1/2, 0, 1/2
0, 1/2, 1/2
Gitter n e t z e b e n e n : durch 3 Raumgitterpunkte festgelegt

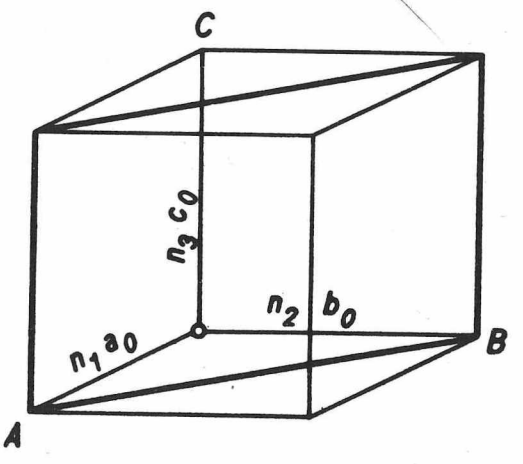


Abb. 1. Gitternetzebenen

Achsenabschnitte: OA : OB : OC = $n_1 a_o : n_2 b_o : n_3 c_o$
MILLER-Indizes: h, k, l; h : k : l = $1/n_1 : 1/n_2 : 1/n_3$
z.B.: 1/4 : 1/9 : 1/6 = 9/36 : 4/36 : 6/36
(hkl) =(946) Symbol in runden Klammern

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Gitter r i c h t u n g e n : Symbol in eckigen Klammern

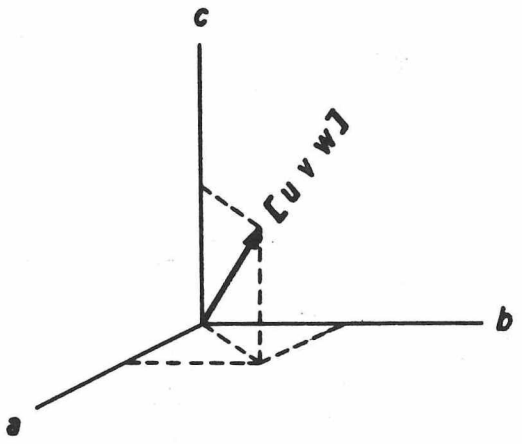


Abb. 2. Gitterrichtungen

F l ä c h e n kanten: z.B.:

Fläche 1: h_1	k_1	l_1	h_1	k_1	l_1	(100)
Fläche 2: h_2	k_2	l_2	h_2	k_2	l_2	(110)

gemeinsame Kante: [u v w] [001]

S c h n i t t kanten:

Kante 1: u_1	v_1	w_1	u_1	v_1	w_1	[100]
Kante 2: u_2	v_2	w_2	u_2	v_2	w_2	[110]

resultierende Fläche: (h k l) (001)

Im hexagonalen Gitterverband macht sich ein 4. Index (i) erforderlich, da hier ein dreiachsiges Koordinatensystem ungeeignet ist.

$(hkl)_{MILLER} \triangleq (hkil)_{BRAVAIS} = (hk\cdot l)$

Beispiel

$(100) \triangleq (hkl)_{MILLER}$

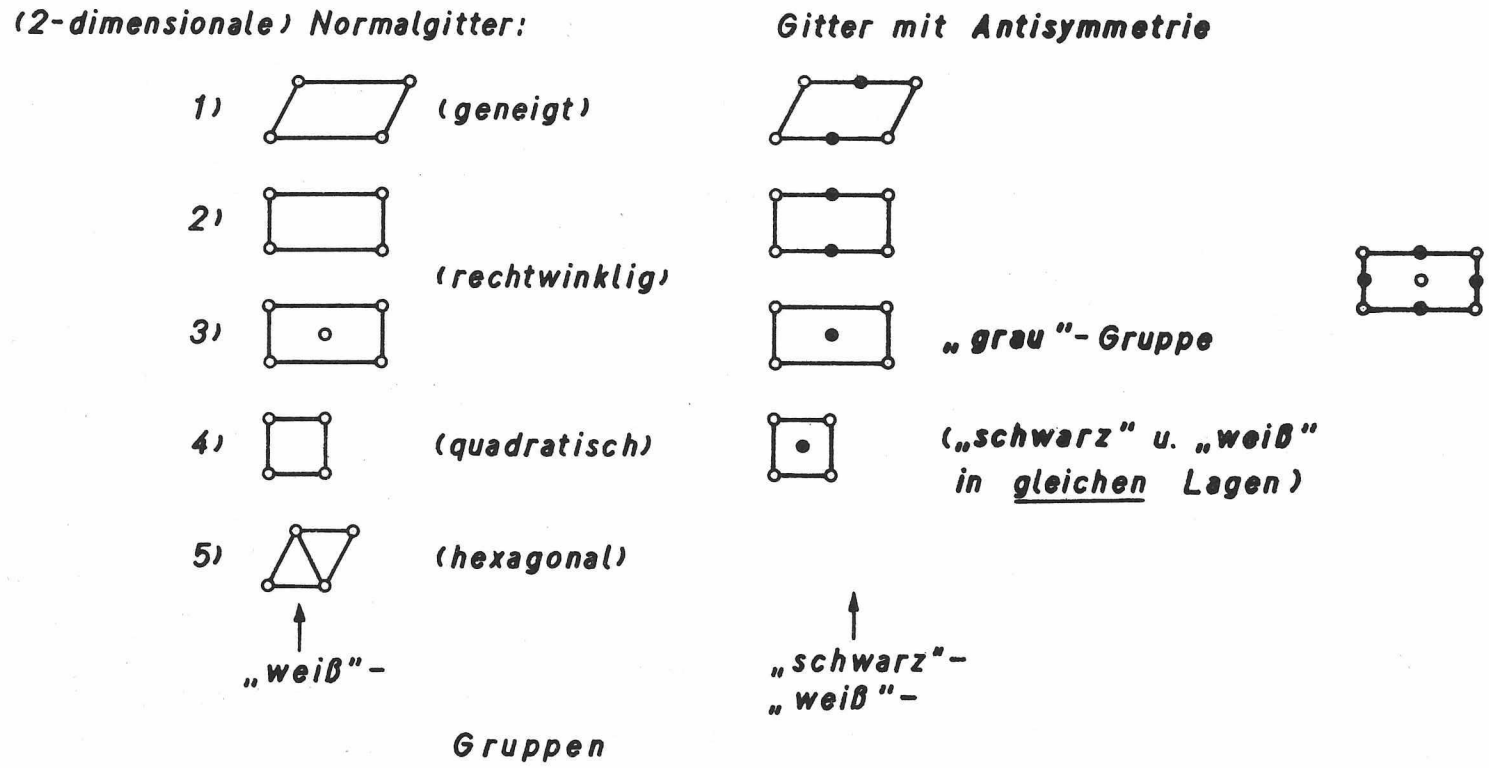
$$\left.\begin{aligned} h_B &= h_M - k_M = 1 - 0 = 1 \\ k_B &= k_M - l_M = 0 - 0 = 0 \\ i_B &= l_M - h_M = 0 - 1 = -1 \\ l_B &= h_M + k_M + l_M = 1 + 0 + 0 = 1 \end{aligned}\right| \quad (10\bar{1}1) \triangleq (hkil)_{BRAVAIS}$$

$(10\bar{1}1) \triangleq (hkil)_{BRAVAIS}$

$$\left.\begin{aligned} \overset{1}{\cancel{2}}h_M &= h_B - i_B + l_B = 1 + 1 + 1 = \overset{1}{\cancel{3}} \\ \cancel{2}k_M &= k_B - h_B + l_B = 0 - 1 + 1 = 0 \\ \cancel{2}l_M &= i_B - k_B + l_B = -1 - 0 + 1 = 0 \end{aligned}\right| \quad (100) \triangleq (hkl)_{MILLER}$$

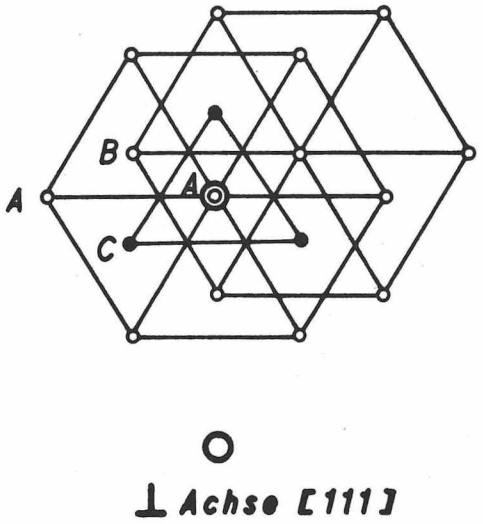
Solche Transformationen der Indizes machen sich auch im rhomboedrischen Gitterverband erforderlich.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



Übersicht 1

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



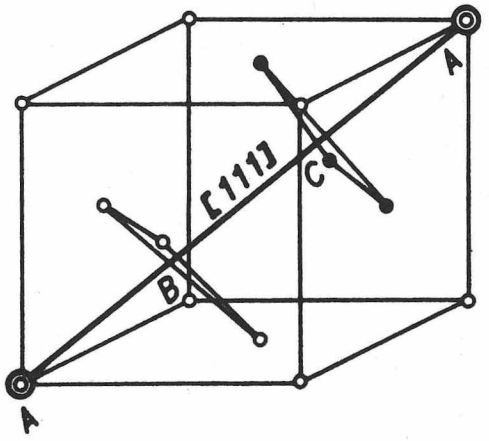


Abb. 3. Gitteraufbau-Systematik

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Zur Erfassung magnetischer Kristallgitterphänomene muß eine Erweiterung der Symmetrie durch Einbeziehung der Antisymmetrie erfolgen:

Insgesamt: (dreidimensionale) BRAVAIS-(Translations-)Gitter:

	14	("weiß")
	+ 22	("schwarz"-"weiß")
	36	
Raumgruppen:	230	("weiß")
	1191	("schwarz"-"weiß"): ungleiche Lagen
	230	("grau") : gleiche Lagen
	1651	

Schließlich läßt sich eine Gitteraufbau-Systematik auf folgende Weise erreichen: Durch Übereinanderstapelung trigonaler Schichtgitter A - die die Baueinheiten bilden - mit gleichartigen Lückenarten (B, C) entstehen unterschiedliche Strukturen, so beispielsweise in der Aufeinanderfolge A, B, C, A, B, C, ... die kubisch-flächenzentrierte Struktur (die zugleich die kubisch dichteste Kugelpackung darstellt); in der Reihenfolge A, C, A, C, ... die hexagonal dichteste Kugelpackung und in der Folge A, A, ... die Hexagonalstruktur.

Kompliziertere Strukturen erfordern lediglich eine Unterteilung der drei trigonalen Schichtgitter (A, B, C). Solche Unterteilungen sind auf vier verschiedene Weisen möglich; wir wollen sie als R-, S-, T-, U-Untergitter kennzeichnen. In Abb. 4 sind alle vier Unterteilungen übereinandergezeichnet. Ausgangspunkt ist die Position A in der untersten Linie links; sie erhält die Nummer 1.

Mit der R-Unterteilung ergibt sich e i n weiterer Gitterplatz, mit der S-Unterteilung z w e i neue Gitterplätze, mit der T-Unterteilung d r e i und mit der U-Unterteilung s e c h s . Zur Kennzeichnung der neu gewonnenen Gitterplätze werden außer der Unterteilungsart die Ausgangsschicht und die jeweilige Platznummer benötigt, z. B.: in einer C-Schicht T C 2, 3, 4, in einer B-Schicht S B 2, 3.

2.2. Beispiele

Die Auswahl aus der Vielzahl der unterschiedlichen Gittertypen erfolgt entsprechend dem vorgegebenen Rahmen. Wie sich noch zeigen wird, ist jede der nachstehend diskutierten Gitterarten in besonderer Weise mit dem terrestrischen Entstehungsverlauf verknüpft.

2.2.1. Spinellgitter

Die strukturelle Elementarzelle des Spinellsystems umfaßt 8 Teilwürfel, in die je 4 Sauerstoffpartikeln eingebaut sind. Daraus ergeben sich tetraedrische Vierer- und oktaedrische Sechsergruppierungen, deren Kanten miteinander verknüpft sind. Die Gitterdetails verdeutlicht die nachstehende Abbildung (5a) eines Elementarzellenviertels, in die auch die Gruppierungszentren eingetragen sind. Diese letzteren - ebenfalls besetzten - Gitterplätze werden im tetraedrischen Fall als A-Lagen, im oktaedrischen Fall als B-Lagen bezeichnet. Jede A-Lagen-Partikel hat mithin 4 Sauerstoff-Nächstnachbarn (Viererkoordination: <4>), jede Gitterpartikel in B-Lagen 6 (Sechserkoordination: <6>).

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

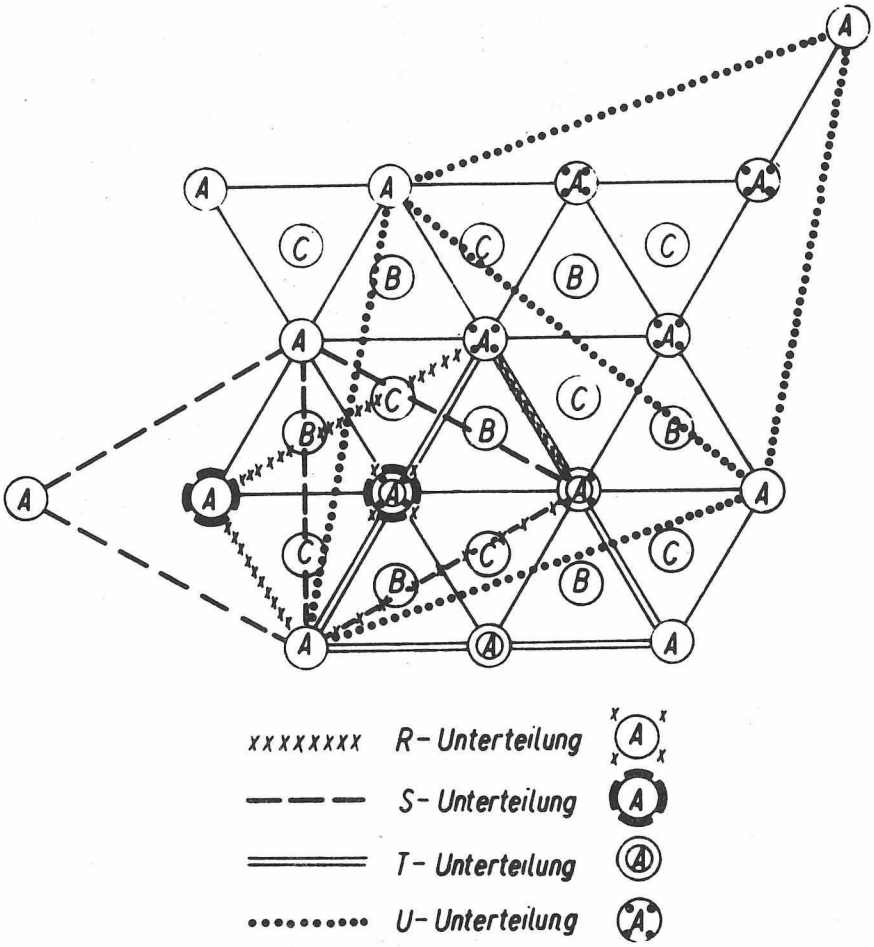


Abb. 4. R-, S-, T-, U-Untergitter

Infolge der gemeinsamen Kanten benachbarter tetraedrischer und oktaedrischer Sauerstoffgruppierungen werden bei Ausweitung der A-Lagen (beispielsweise durch den Einbau größerer Gitter-"Bausteine") die B-Lagen verzerrt, ihr Lückenradius daher verkleinert. Als Maß für diese Verzerrung dient der sog. Sauerstoffparameter (u), der im verzerrungsfreien Fall den Wert $u = 0{,}375$ besitzt, maximal aber den Wert 0,39 erreichen kann.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

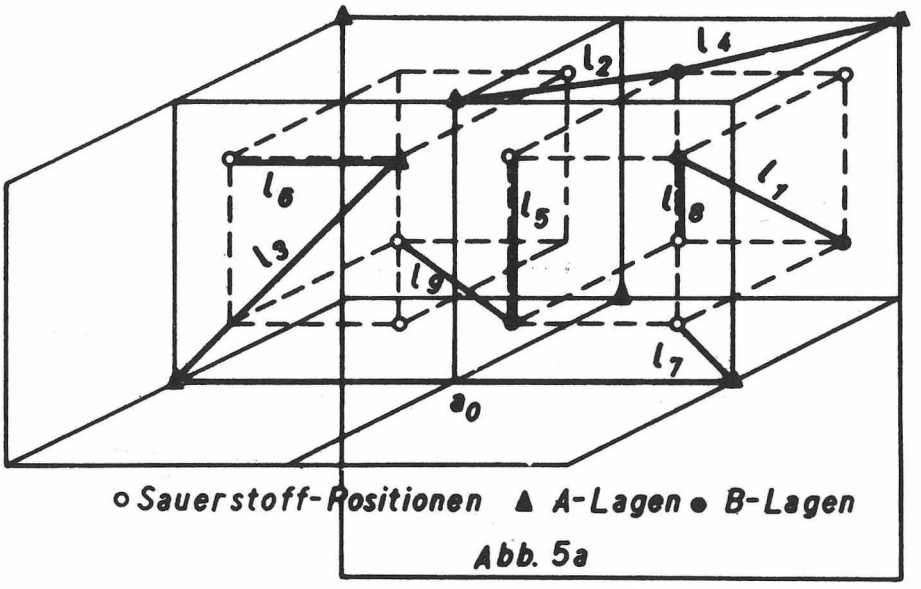


Abb. 5a. Spinell-Elementarzellenviertel

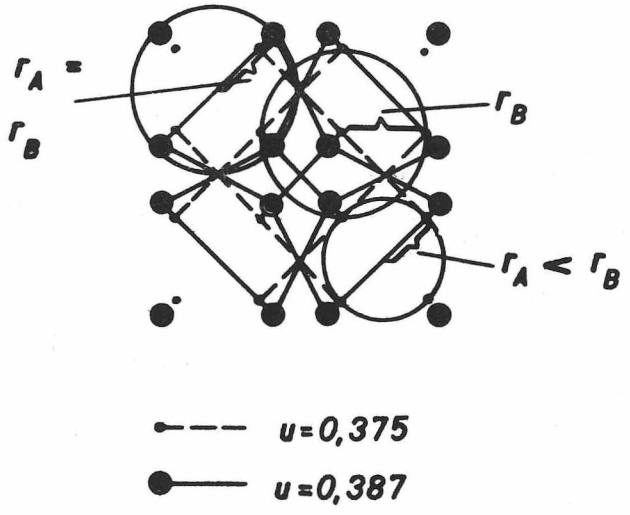


Abb. 5b. Verzerrung durch Ausweitung der A-Lagen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

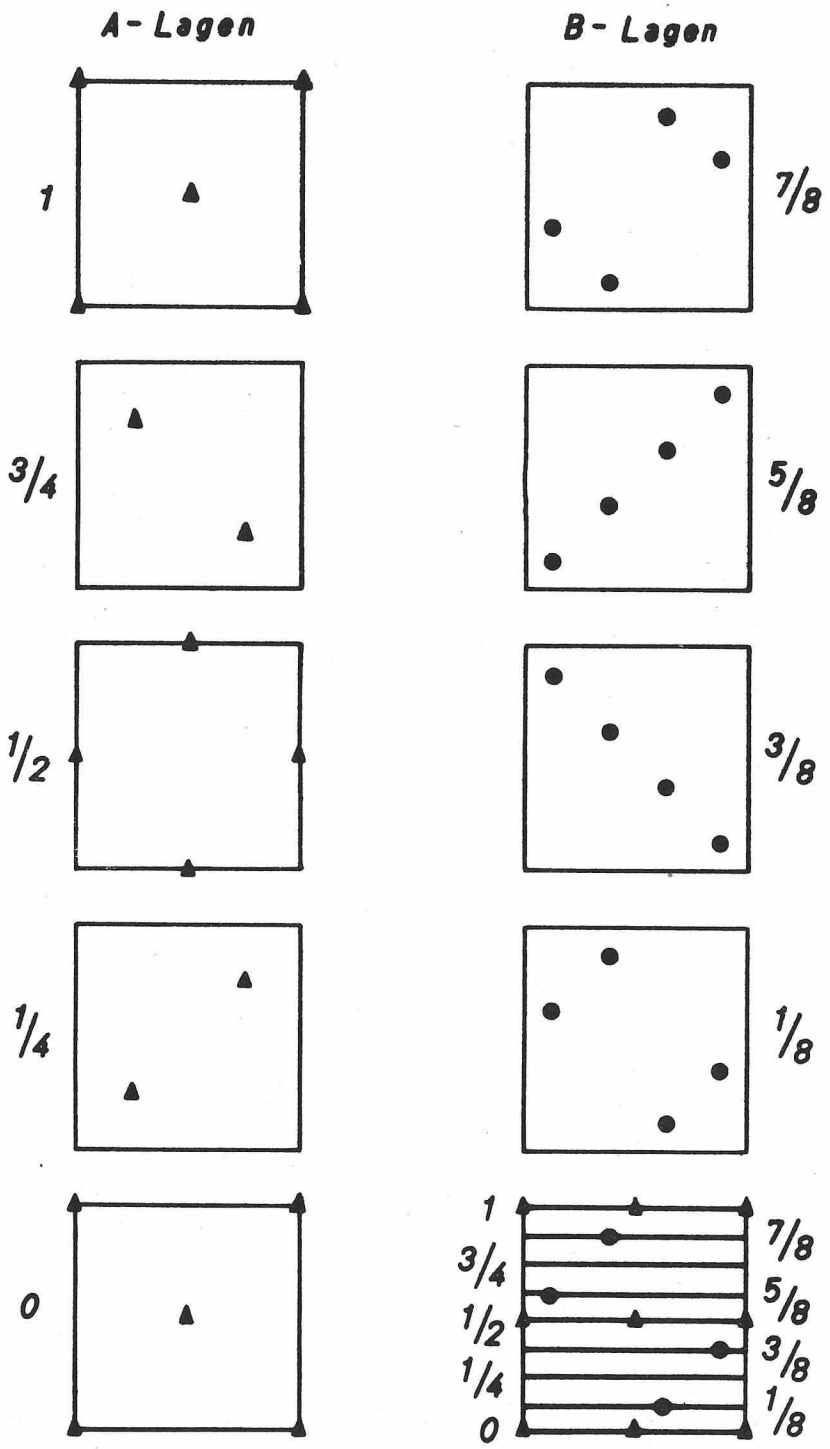


Abb. 5c. Horizontale Schnittebenen der Spinell-Elementarzelle

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 1. Spinellgitter, O_h^7 - Fd3m

Gitter-punkte	Koordinationstripel			
1	0	0	0	A-Lagen (8a)
2	1/4	1/4	1/4	
3	1/4	3/4	3/4	
4	3/4	1/4	3/4	
5	3/4	3/4	1/4	
6	0	1/2	1/2	
7	1/2	0	1/2	
8	1/2	1/2	0	
1	1/8	3/8	7/8	B-Lagen (16d)
2	7/8	1/8	3/8	
3	3/8	7/8	1/8	
4	1/8	7/8	3/8	
5	3/8	1/8	7/8	
6	7/8	3/8	1/8	
7	1/8	1/8	5/8	
8	5/8	1/8	1/8	
9	1/8	5/8	1/8	
10	3/8	3/8	5/8	
11	5/8	3/8	3/8	
12	3/8	5/8	3/8	
13	5/8	5/8	5/8	
14	5/8	7/8	7/8	
15	7/8	5/8	7/8	
16	7/8	7/8	5/8	
1	u	u	u	Sauerstoffpositionen (32e)
2	u	$\bar{u}$	$\bar{u}$	
3	$\bar{u}$	u	$\bar{u}$	
4	$\bar{u}$	$\bar{u}$	u	
5	1/4-u	1/4-u	1/4-u	
6	1/4-u	1/4+u	1/4+u	
7	1/4+u	1/4-u	1/4+u	
8	1/4+u	1/4+u	1/4-u	
⋮	...	...	...	

Für die Abstände im Gitterverband gelten (s. Abb. 5) die folgenden Längenbeziehungen:

$l_1 = a_o\sqrt{2}/4$, $l_2 = a_o\sqrt{12}/8$, $l_3 = a_o\sqrt{3}/4$, $l_4 = 2\, a_o\sqrt{3}/8$,

$l_5 = a_o\sqrt{1/16 - \delta u/2 + 3(\delta u)^2}$, $l_6 = a_o\sqrt{3}(1/8 + \delta u)$,

$l_7 = a_o\sqrt{11/64 + \delta u/4 + 3(\delta u)^2}$, $l_8 = a_o\sqrt{3/16 + \delta u/2 + 3(\delta u)^2}$

$l_9 = a_o\sqrt{3}(1/4 - \delta u)$;

a_o ist die Gitterkonstante, $\delta u = u - 0{,}375$.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Für die zentralen Lückenradien in den A- bzw. B-Lagen (r_A bzw. r_B) gilt schließlich

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

$$(r_A + r_o)/(r_B + r_o) = \sqrt{3}/2\,;$$

r_o ist der Radius der Sauerstoffpartikeln.

Den Zusammenhang zwischen Verzerrung und den Lückenradien in den A- und B-Lagen verdeutlicht (für den Fall eisenhaltiger Spinell-Gitter) die nachstehende Gegenüberstellung:

u	r_A	r_B
0,375	0,50	0,78
0,381	0,58	0,73
0,387	0,67	0,67

Im Falle maximaler Verzerrung des Gitterverbandes werden somit beide Lückenradien gleich groß.

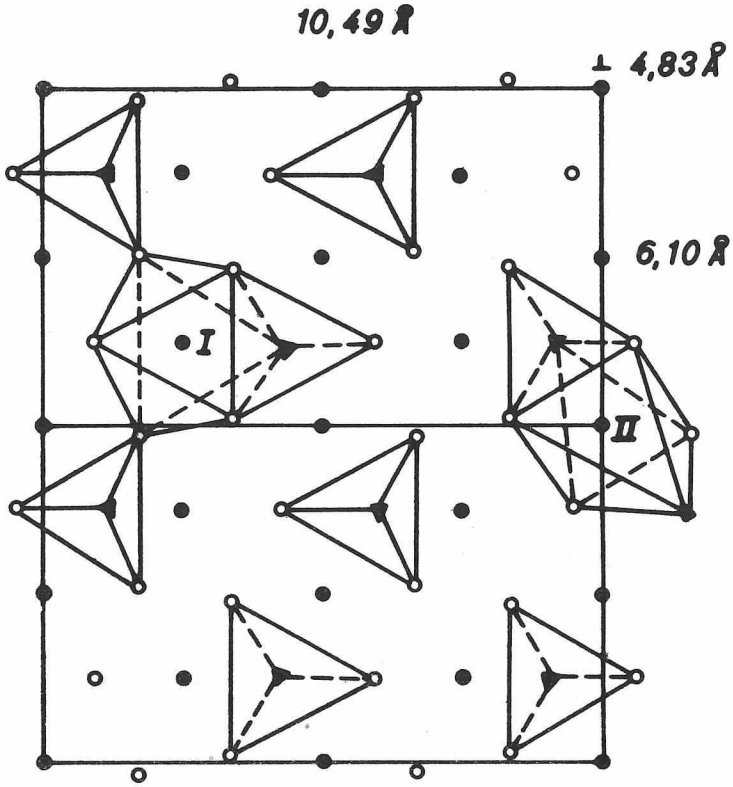
Auf dieses Spinellgitter wird in den Kap. 3. - 8. von immer neuen Aspekten aus zurückzukommen sein, da es einerseits eine Hochdruckphase von Inselsilikatstrukturen mit allen ihren Folgephänomenen (hinsichtlich der Bindungen, der Kristallfeld-Auswirkungen, der Elastizität, der elektrischen Leitfähigkeit und der Wärmeübertragung) darstellt, andererseits aber auch eine typische Struktur derjenigen magnetischen Oxide bildet, die das magnetische Verhalten der Erdkruste zur Folge haben. Aus allen diesen Gründen wurde die - relativ komplizierte - Spinellsymmetrie allen anderen Gittervarianten vorangestellt.

2.2.2. Inselsilikatgitter

Die Inselsilikate - insbesondere der Olivin und seine Eisen- bzw. Magnesiumkomponenten: Fayalit bzw. Forsterit - gehören zu den wesentlichen Bestandteilen des oberen Erdmantelbereichs. Ihre Verhaltensänderungen unter Hochdruckeinwirkung beeinflussen die Wärmeübertragung aus den tieferen Regionen zur Oberfläche hin. Dies und die abschließenden Ausführungen zum vorausgehenden Abschnitt über das Spinellgitter rechtfertigen es, diese Gittervariante als nächste folgen zu lassen.

Die Inselsilikate bilden innerhalb der zahlreichen unterschiedlichen Silikatstrukturen einen der beiden Grenzfälle, auf die im vorgegebenen Rahmen nur eingegangen zu werden braucht; der andere Grenzfall - das Gerüstsilikatgitter - wird anschließend dargestellt und diskutiert werden. Abb. 6 verdeutlicht zunächst die Olivinstruktur.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



○ Sauerstoff-Positionen ▼ Tetraeder-Plätze

● Oktaeder-Plätze	Verzerrungstyp	I	II
Nächstnachbarn-Distanz $D_{<6>}$:		2,12 Å	2,24 Å
(im forsteritreichen Fall)		2,13	2,29
		2,23	2,09
		2,12	2,13
		2,13	2,09
		2,23	2,29

Abb. 6. Inselsilikat-Doppelelementarzelle

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 2 Inselsilikatgitter, D_{2h}^{16} - Pmcn

Gitter-plätze	
4	in Viererkoordination im Inneren
1	in Sechserkoordination im Zentrum
je 4	in Sechserkoordination in den Basisgrenzflächen
je 1	in Sechserkoordination in den 4 restlichen Flächenmitten
je 1	in Sechserkoordination in den 8 Eckpunkten der rhombischen Elementarzelle

Wie die Bezeichnung bereits erkennen läßt, sind hier die SiO_4-Tetraeder nicht miteinander verknüpft - im Gegensatz zu den Ketten-, Netz-, Schicht- und Gerüstsilikaten, bei denen zwei, drei bzw. alle vier Sauerstoffpartikeln dieser strukturellen Einheit benachbarten Tetraedergruppen gemeinsam sind. Der Inselsilikattyp ist daher der instabilste innerhalb der silikatischen Gitterarten; er ist somit am "anfälligsten" gegenüber Druck-, Temperatur- und geochemischen Einwirkungen (PTC), worauf noch (in Kap. 3.) im einzelnen einzugehen sein wird.

Jede Elementarzelle dieser rhombischen Gitterstruktur weist - wie Abb. 6 und Tab. 2 zu entnehmen ist - 4 Tetraederplätze und $1 + 2(4\ 1/2) + 4(1\ 1/2) + 8\ 1/8 = 8$ Oktaederplätze auf, von denen die letzteren beim Fayalit mit Fe-, beim Forsterit mit Mg-Partikeln besetzt sind.

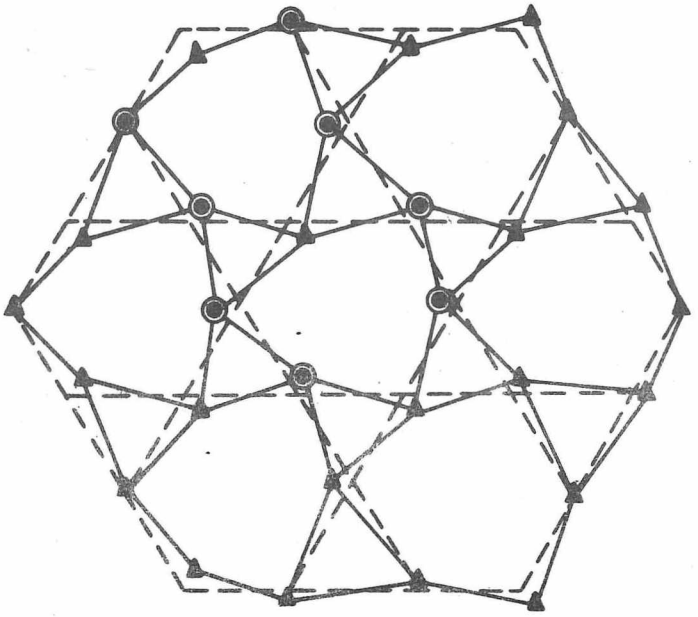
Vergleicht man diese Situation mit der des Spinellgitters (Abschnitt 2.1.), so zeigt sich, daß zwei Elementarzellen des Olivins zusammengenommen die gleiche Anzahl und den ihr entsprechenden (gleichen) Typ an Sauerstoffgruppierungen enthalten wie die Spinell-Elementarzelle: 8 Olivin-Tetraederplätze ≙ 8 Spinell-A-Lagen und 16 Olivin-Oktaederplätze ≙ 16 Spinell-B-Lagen. Dieser Umstand ist beispielsweise mitentscheidend bei dem bereits kurz erwähnten hochdruckbedingten Übergang des Olivins in die Spinellphase und seinen Folgeeffekten, auf die noch im Detail eingegangen werden wird.

2.2.3. Gerüstsilikatgitter

Im Gegensatz zum Inselsilikattyp ist hier jede Sauerstoffpartikel zwei benachbarten SiO_4-Tetraedern zugeordnet, so daß sich die Pauschalformel SiO_2 ergibt. Dadurch entsteht zwangsläufig ein sperriger Gitterverband mit großen Lücken und dementsprechend geringer Dichte. Andererseits ist durch die allseitige Verknüpfung der SiO_4-Gruppierungen die Gitterstabilität optimal hoch. Zu diesen Gerüstsilikaten gehören die Feldspate, die Feldspatvertreter und - mit Wasseranteilen - die Zeolite, die Bestandteile des terrestrischen Krustenbereichs sind.

Die Gitterdetails verdeutlichen die nachstehenden Abbildungen, wobei zunächst nur die Gitterplätze des Siliziums dargestellt sind (Abb. 7a) und danach - perspektivisch - der gesamte Gitterverband (Abb. 7b). Die in Abb. 7a hervorgehobenen Si-Positionen sind in Abb. 7b direkt erkennbar.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



▲ } Silizium - Positionen
● } erkennbar im perspektivischen SiO_2 - Bild (Abb. 7b)

Abb. 7a. Gerüstsilikat-Situation
—— bei tiefen Temperaturen
--- bei hohen Temperaturen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

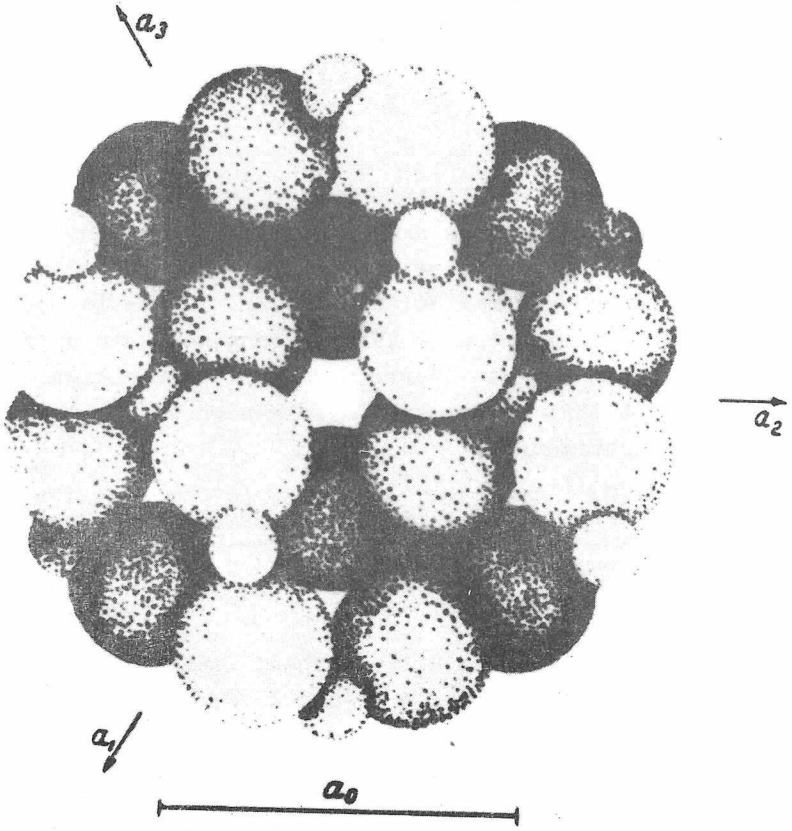


Abb. 7b. Gerüstsilikatgitter perspektivisch

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Trotz der relativ hohen Stabilität verändert sich auch dieser Gitterverband bei PTC-Einwirkungen, insbesondere aber (und dann besonders leicht), sobald ein Teil des Siliziums durch Aluminium von seinen Gitterplätzen verdrängt wurde, wie im Falle der Feldspate und ihrer Vertreter sowie der Zeolite. Die Ursachen hierfür beruhen auf Veränderungen des Bindungszustandes, was in Kap. 7. im Detail erläutert werden wird.

2.2.4. Oxidgitter

2.2.4.1. NaCl-Typ

Unter normalen Bedingungen kristallisieren Oxide in diesem Steinsalztyp; im vorgegebenen Rahmen interessieren insbesondere das Eisenmonoxid FeO (Wüstit) und das Magnesiumoxid MgO (Periklas). Während das letztere als beständig zu bezeichnen ist, kommt Wüstit in der Natur nur in Verbindung mit Magnetit Fe_3O_4 vor. Im Wüstit besitzt das Eisen den sog. Ferro-Zustand (worauf in Kap. 3. noch näher einzugehen sein wird), im Magnetit dagegen sind beide Zustände des Eisens - Ferro und Ferri - beteiligt. Die obige Tatsache hinsichtlich des Vorkommens läßt sich daher in folgender Weise in einer entsprechenden Komponentenformel berücksichtigen:

(Fe^{II+}) Ferro-	(Fe^{III+}) Ferri-	(O^{II-}) Sauerstoffanteil
$1 - 3x$	$2x$	1
$\square_x$		

wobei $\square$ die Anzahl der Gitterlücken im Gitterverband kennzeichnet. Mit $x = 1/4$ ergibt sich die Situation des reinen Magnetits, mit $x = 0$ dagegen reines FeO. Die Ursachen dieses Verhaltens werden in Kap. 3. noch erläutert werden; hier sei nur noch erwähnt, daß der Sauerstoff-Gewichtsanteil, der für reinen Wüstit den Wert von 22,27 % erreichen sollte, stets mehr als 23,40 % beträgt, am häufigsten aber 24,25 %, was den obigen Beobachtungsbefund chemisch-analytisch belegt. Die Gittereinzelheiten veranschaulichen Abb. 8 und Tab. 3.

Tab. 3. NaCl-Gitter, O_h^5 - Fm3m

Gitterpunkte	Koordinationstripel				Lage
1	0	0	0	Me	Ecken
2	1/2	1/2	0	Me	Flächenmitten
3	1/2	0	1/2	Me	Flächenmitten
4	0	1/2	1/2	Me	Flächenmitten
5	1/2	1/2	1/2	O	Zentrum
6	1/2	0	0	O	Kantenmitten
7	0	1/2	0	O	Kantenmitten
8	0	0	1/2	O	Kantenmitten

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

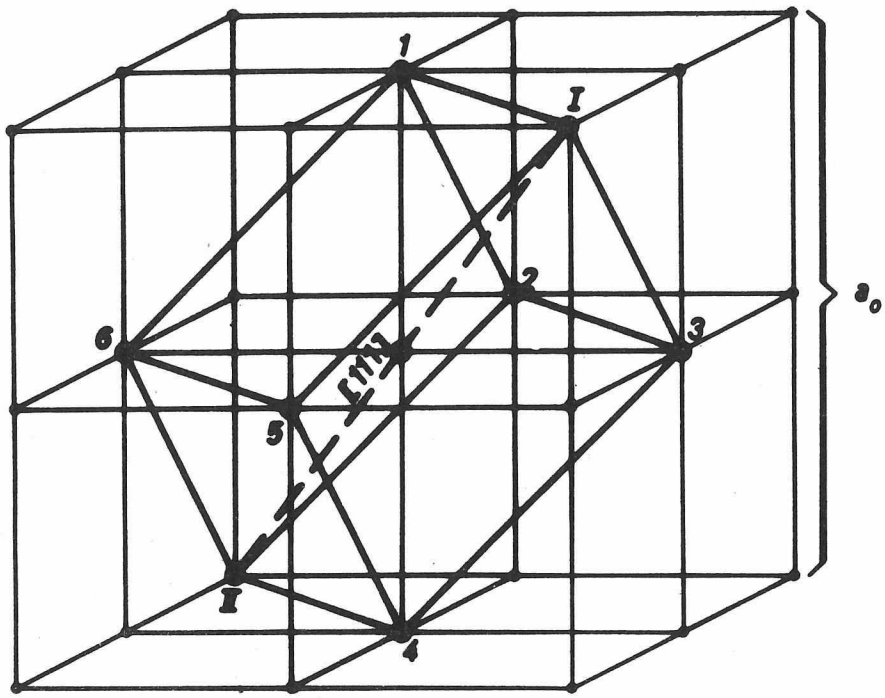


Abb. 8. NaCl-Gitter + CsCl-Gitter

Die Kompressibilität dieses Gitterverbandes beträgt (worauf in Kap. 5. noch im Detail eingegangen wird):

$$\varkappa = -\frac{1}{p}\frac{\Delta V}{V} = -3(\underline{2{,}21} - \underline{2 \cdot 0{,}45}) ,$$

wobei die Einheit der unterstrichenen Konstantenwerte

$$10^{-11} m^2/\text{Newton} = 10^{-12}\ cm^2/\text{dyn} = 1/\text{Mbar}$$

ist. In diesem Mbar-Bereich, dem die Materie im planetaren Kernbereich ausgesetzt ist, tritt somit eine relative Volumendeformation um $-3 \cdot 1{,}31 = 3{,}93/\text{Mbar}$ ein. Bei Drücken über 2 Mbar beträgt die Volumenverminderung mithin >7,86 %.

Diese Fakten legen es nahe, Untersuchungen darüber anzustellen, welche Auswirkungen solche hohen Drücke (im Mbar-Bereich) innerhalb der planetaren Kernregionen auslösen. Hier zeigt sich nun, daß die druckbedingte Verdichtung des Gitterverbandes zwangsläufig von einer Veränderung der Gitterstruktur - vom NaCl-Typ in den CsCl-Typ - begleitet wird, was inzwischen auch experimentell (durch statische Hochdruckuntersuchungen) bestätigt wurde.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

2.2.4.2. CsCl-Typ

Die Gitterkonstante (a_o) der CsCl-Struktur entspricht bekanntlich dem Abstand der Flächenzentren im NaCl-Gitter, also:

$$a^3_{o\,CsCl} = (0{,}707 \cdot a_{o\,NaCl})^3 = 0{,}3535 \cdot V_{NaCl} \,.$$

Unter Normaldruck gilt

$$P = 1 \text{ atm}\,, \quad V_{NaCl} = 1 : V^*_{CsCl} = 1 - 5/8 = 0{,}375 \cdot V_{NaCl}\,,$$

was Abb. 9 verdeutlicht; im Mbar-Bereich dagegen:

$$P = 2 \text{ Mbar}: -\frac{\Delta V}{V} = 7{,}86\ \%:$$

$$V^*_{CsCl} \rightarrow 0{,}3535 \cdot V_{NaCl} = 0{,}942 \cdot 0{,}375 \cdot V_{NaCl} = a^3_{o\,CsCl}$$

erfolgt ein Ausgleich der Nächstnachbarn-Distanz auf

$$\frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 0{,}707 \cdot a_{o\,NaCl} = 0{,}6123 \cdot a_{o\,NaCl} = 0{,}866 \cdot a_{o\,CsCl}$$

unter Beteiligung der POISSON-Konstante; daraus folgt ein neuer Nächstnachbarn-Richtungswinkel:

$$\gamma = 70{,}5° \text{ (gegenüber } 90° \text{ im NaCl-Gitter)}$$

gemäß

$$\cos\gamma = \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2ab} \quad \text{mit} \quad a = b = \sqrt{3}/2\,, \quad c = 1$$

und ein Koordinationswechsel: <6> → <8>. Auf zusätzliche Veränderungen wird in Kap. 3. noch einzugehen sein.

Für die r e l a t i v e Deformation (D_{rel}) gilt daher:

$$D_{rel} = -[1 + a_o/a_{o\,CsCl/NaCl}]\delta_{zs} \quad \text{(Komponente I)},$$

$$+[1 - \delta_{zs}]\, a_o / a_{o\,CsCl/NaCl} \quad \text{(Komponente II)}$$

(II/I = POISSON-Zahl = 0,4142 = 0,707/1,707) mit dem KRONECKER-Symbol

$$\delta_{zs} = \begin{pmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} & \delta_{13} \\ \delta_{21} & \delta_{22} & \delta_{23} \\ \delta_{31} & \delta_{32} & \delta_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \begin{cases} 1 & \text{für } z = s\,, \\ 0 & \text{für } z \neq s\,; \end{cases}$$

ferner für den hydrostatischen Druck

$$\sigma = -p\delta_{zs} = \begin{pmatrix} -p & 0 & 0 \\ 0 & -p & 0 \\ 0 & 0 & -p \end{pmatrix}$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

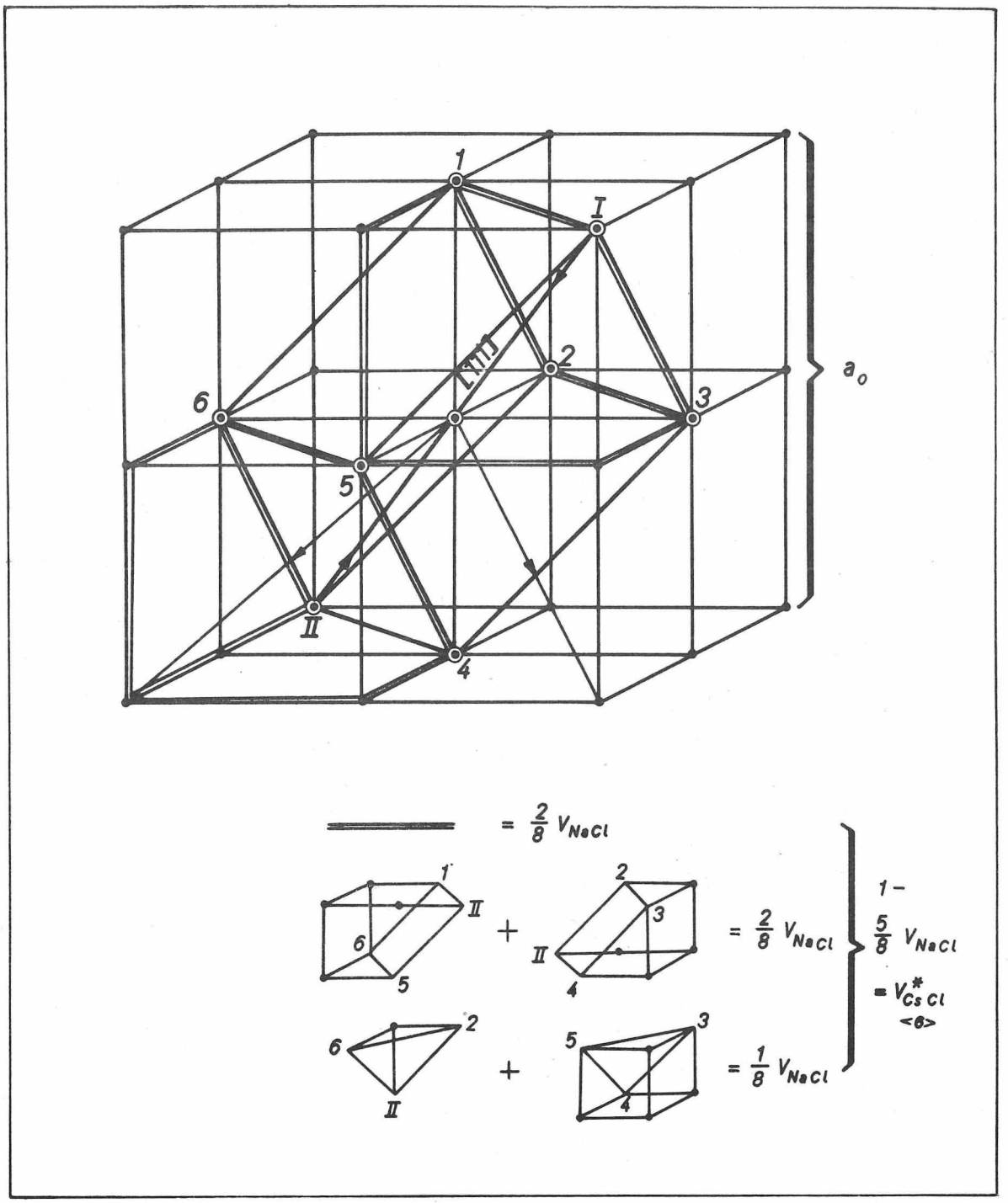


Abb. 9. Hochdruckbedingter Übergang vom NaCl- zum CsCl-Typ-Gitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

und für die Scherung (ganz allgemein)

$$D_{Sch} = \begin{vmatrix} 0 & \varepsilon & 0 \\ \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad \text{(reine Scherung) + Drehung.}$$

Das bedeutet

- für den Deformationstensor: eine Zweikomponentenform aus uniformer Kontraktion und c_{44}-Typ-Scherung,
- für den Bindungszustand: zusätzliche Veränderungen (s. Kap. 3.).

Von den 8 Gitterplätzen der NaCl-Struktur verbleiben nur die Punkte 1 und 5 im CsCl-Gitter.

2.2.5. Diamantgitter

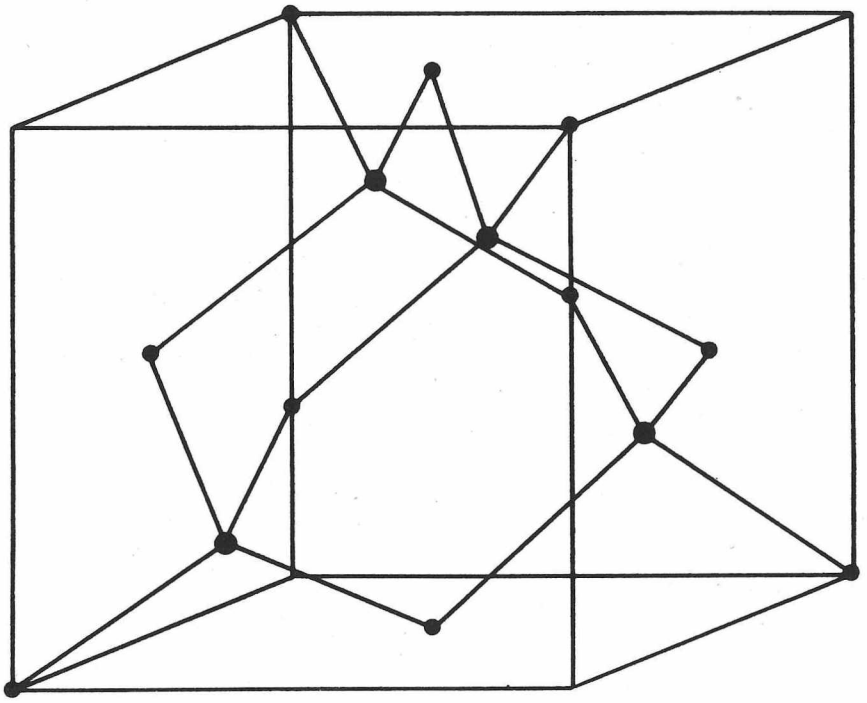
Die Diamantstruktur, die zugleich die strukturelle Basis der mit etwa 10 % an der planetaren Materie beteiligten Sulfide bildet, interessiert im vorgegebenen Rahmen insbesondere als Gitterverband extremer Stabilität; mit anderen Worten: Weniger das Mineral - der Diamant - als vielmehr die Ursachen seiner extremen Härte sind hier von besonderem Interesse. Die Gitterdetails veranschaulichen zunächst Abb. 10a und Tab. 4. Was die PT-Auswirkungen anbelangt, so verdeutlicht Abb. 10b die zugehörigen Zustandsgrenzen.

Tab. 4. Diamantgitter, O_h^7 - Fd3m

Gitterpunkte	Koordinationstripel		
1	0	0	0
2	1/2	1/2	0
3	0	1/2	1/2
4	1/2	0	1/2
5	1/4	1/4	1/4
6	3/4	3/4	1/4
7	1/4	3/4	3/4
8	3/4	1/4	3/4

Wie der Darstellung der Gitterstruktur (Abb. 10a) zu entnehmen ist, sind die Richtungen zu den nächsten Gitternachbarn tetraedrisch orientiert; damit ergibt sich eine sperrige Struktur mit großen Lücken (in etwa vergleichbar mit der Situation der Gerüstsilikate). Mit steigender Temperatur folgt beim Schmelzwert der Übergang in die fluide Phase, wobei hier eine Volumenverminderung eintritt. Diese Tatsache ist zugleich die Ursache für die negative Druckabhängigkeit der Schmelztemperatur (T_{Schm}) beim Diamant, weil die druckbedingte Volumenverringerung den Schmelzprozeß erleichtert. Auch die "Metallisierung" erbringt eine Volumenverminderung, weil sie mit einem Koordinationswechsel verbunden ist - einer Erhöhung der Nächstnachbarn-Anzahl im Gitterverband also.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



● *Schwefel-Positionen in Sulfiden*

⁝} *Kohlenstoff-Positionen im Diamant*

Abb. 10a. Diamant-Elementarzelle

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

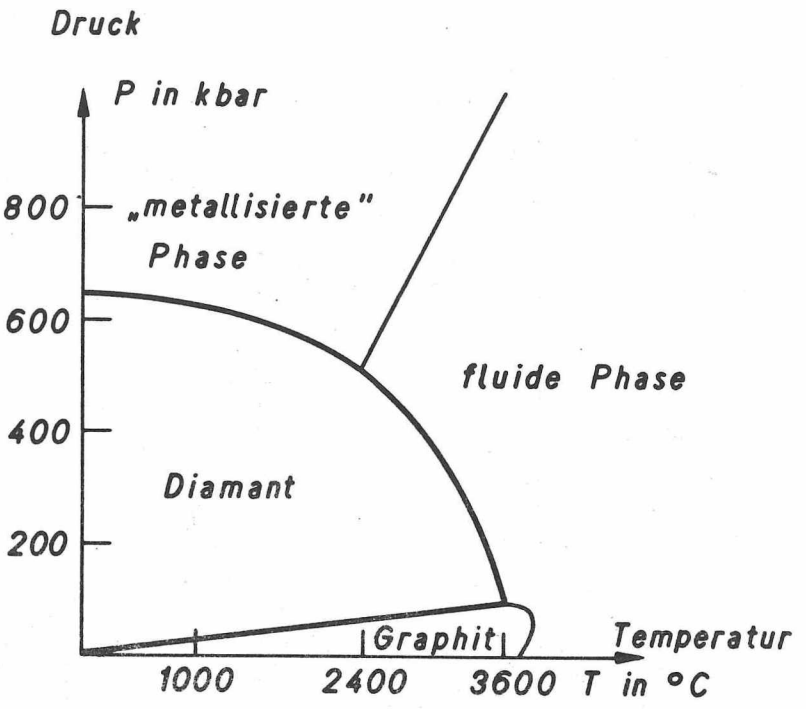


Abb. 10b. Kohlenstoff-Zustandsdiagramm

Ein analoger Übergang - und zwar zur Koordination <8>, die dem Metallgitter angepaßt ist - ergab sich bereits bei der durch Hochdruck ausgelösten Umwandlung in die CsCl-Phase (im Mbar-Bereich). Auf diese Zusammenhänge wird daher im nächsten Kapitel noch näher einzugehen sein.

2.3. Nachweismöglichkeiten

2.3.1. Monochromatische Strahlung

Ausgangspunkt der Betrachtungen ist die Tatsache, daß die Wellenlänge der charakteristischen (monochromatischen) Röntgenstrahlen von der gleichen Größenordnung ist wie die Gitterkonstanten (Å) der unterschiedlichen Kristallstrukturen. Um den Beugungsvorgang beim Durchgang solcher Strahlung durch den Gitterverband in möglichst instruktiver Weise verdeutlichen zu können, ist es zweckmäßig, zunächst von den einfachsten Verhältnissen auszugehen, und zwar:

1. von einem primitiven Translationsgitter mit
2. nur einer Art von Gitterpartikeln, wobei
3. ein Gitterpunkt als Koordinatenursprung dient und
4. nur ein schwingungsfähiges Elektron der Untersuchung unterworfen wird.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Jede beliebige Gitterpartikel kann dann durch einen Ortsvektor

$$r_n = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3 \mathrel{\hat{=}} n_1 \vec{a}_o + n_2 \vec{b}_o + n_3 \vec{c}_o$$

vom Koordinatenursprung aus hinsichtlich ihrer Lage im Gitterverband beschrieben werden, wobei das Vektortripel a_1, a_2, a_3 die Elementarzelle des Gitters aufspannt, wenn n_1, n_2, n_3 ganzzahlig sind.

Die Feldstärke einer auf ein solches Gitter einfallenden ebenen, monochromatischen Primärwelle, die in Richtung x fortschreitet und nach z linear polarisiert ist, beschleunigt das Betrachtungselektron entsprechend der Beziehung

$$e\mathfrak{E}_1 = - m\ddot{\vec{z}} ,$$

wobei die Dämpfung vernachlässigt werden soll. Die auf diese Weise angeregten Schwingungen

$$\dot{\vec{z}} = \frac{e}{m\omega^2} \mathfrak{E}_\omega e^{i\{\omega t - kx\}}$$

lösen ihrerseits Kugelwellen aus. Im Aufpunkt A (vgl. Abb. 11) ergibt sich so für die Streuwelle in Richtung α

$$\mathfrak{E}_x = -\mathfrak{E}_{10} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o mc^2} \frac{\sin\alpha}{R} e^{i\{\omega t - k(x+R)\}} ,$$

wenn der Abstand R groß gegenüber $\lambda = 2\pi/k$ ist. Die bei der Streuung auftretende Phasenverschiebung um π markiert sich in dem negativen Vorzeichen.

Berücksichtigt man, daß die Koordinate des n-ten Gitterpunktes aus dem Skalarprodukt des Einheitsvektors in x-Richtung ($\mathfrak{S}_o$) und dem Ortsvektor (r_n) folgt:

$$x_n = \mathfrak{S}_o \cdot r_n ,$$

und sein Abstand vom Aufpunkt A aus

$$\mathfrak{R}_n = \mathfrak{R}_o - r_n$$

bzw. mit $R_o \gg r_n$ aus dem Cosinussatz zu

$$R_n = R_o[1 - \frac{r_n}{R_o} \cos\varphi + \cdots] ,$$

wobei

$$r_n \cos\varphi = \mathfrak{S} \cdot r_n$$

dem skalaren Produkt des Streurichtungs-Einheitsvektors ($\mathfrak{S}$) mit dem Ortsvektor entspricht, so ergibt sich

$$\mathfrak{E}_{xn} = \underbrace{-\mathfrak{E}_{10} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_o mc^2} \frac{\sin\alpha}{R_o}}_{\mathfrak{E}_o} e^{i\{\omega t - k(\mathfrak{S}_o \cdot r_n) - kR_o + k(\mathfrak{S} \cdot r_n)\}}$$

und als Feldstärke im gesamten Gitterverband

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

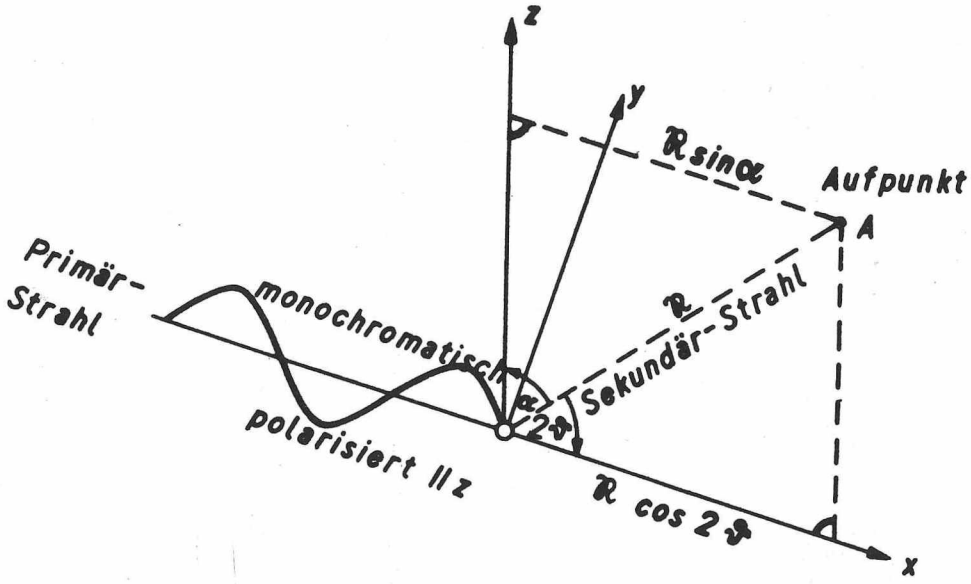


Abb. 11. Beugungsvorgang

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_o \, e^{i\{\omega t - kR_o\}} \sum_n e^{ik(\Delta\mathfrak{S}\cdot r_n)} ,$$

worin der Exponent der Summe die Phasendifferenz kennzeichnet:

$$\Delta\Phi = k\{(\mathfrak{S}\cdot r_n) - (\mathfrak{S}_o\cdot r_n)\} .$$

Unter Einbeziehung der THOMSONschen Streuintensität des Elektrons,

$$I_e = \frac{1}{16\pi^2\varepsilon_o^2}\frac{e^4}{m^2c^4}\frac{\sin^2\alpha}{R^2} I_{10} ,$$

folgt für die gestreute Intensität des primitiven Translationsgitters mit N Atomen zu je einem schwingungsfähigen Elektron

$$I = I_e f(\theta) ,$$

worin

$$f(\theta) = \left(\frac{\sin N_i\theta}{\sin\theta}\right)^2$$

eine periodische Funktion der Veränderlichen

$$\theta = \frac{\pi(\Delta\mathfrak{S}\cdot a_i)}{\lambda}$$

darstellt. $f(\theta)$ weist nun für

$$\theta = n\pi \qquad (n = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots) ,$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

d. h. für $\Delta\sigma \cdot a_i/\lambda$ = ganzzahlig, ausgeprägte Maxima vom Betrag N^2 auf, woraus die LAUEschen Interferenzbedingungen $I_{max} = I_e \cdot N^2$ folgen:

$$\sigma \cdot a_1 - \sigma_o \cdot a_1 = h_1\lambda = a_1(\cos\alpha_1 - \cos\alpha_{10}) ,$$

$$\sigma \cdot a_2 - \sigma_o \cdot a_2 = h_2\lambda = a_2(\cos\alpha_2 - \cos\alpha_{20}) ,$$

$$\sigma \cdot a_3 - \sigma_o \cdot a_3 = h_3\lambda = a_3(\cos\alpha_3 - \cos\alpha_{30}) .$$

Quadriert ergibt sich

$$h_1^2\lambda^2 = a_1^2(\cos^2\alpha_1 - 2\cos\alpha_1\cos\alpha_{10} + \cos^2\alpha_{10}) ,$$

$$h_2^2\lambda^2 = a_2^2(\cos^2\alpha_2 - 2\cos\alpha_2\cos\alpha_{20} + \cos^2\alpha_{20}) ,$$

$$h_3^2\lambda^2 = a_3^2(\cos^2\alpha_3 - 2\cos\alpha_3\cos\alpha_{30} + \cos^2\alpha_{30})$$

und mit

$$\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$$

des weiteren

$$\lambda^2\left\{\frac{h_1^2}{a_1^2} + \frac{h_2^2}{a_2^2} + \frac{h_3^2}{a_3^2}\right\} = 2 - 2(\cos\alpha_1\cos\alpha_{10} + \cos\alpha_2\cos\alpha_{20} + \cos\alpha_3\cos\alpha_{30}) =$$

$$= 2 - 2\cos 2\vartheta = 4\sin^2\vartheta ,$$

woraus unter Verwendung der MILLER-Indizes

$$\sqrt{\left(\frac{h}{a_1}\right)^2 + \left(\frac{k}{a_2}\right)^2 + \left(\frac{l}{a_3}\right)^2} = \frac{2\sin\vartheta}{(n)\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

die BRAGG-Gleichung folgt, die besagt, daß Interferenzen nur dann entstehen, wenn der Gangunterschied zweier Wellen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge beträgt. Im kubischen Gitterverband gilt somit

$$d_{hkl} = \frac{a_o}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{bzw.} \quad 2\frac{a_o}{\sqrt{\Sigma h^2}}\sin\vartheta = n\lambda .$$

Wir können jetzt dazu übergehen, die uns eingangs dieses Abschnittes auferlegten Vereinfachungsbedingungen wieder aufzugeben: Fangen wir damit in rückläufiger Richtung mit der Vereinfachung 4 auf ein schwingungsfähiges Elektron an. Die im vorgegebenen Rahmen zu untersuchenden Gitterverbände bestehen ja nicht - abgesehen von den planetaren Riesen - aus Wasserstoff, was dieser Vereinfachungsbedingung entspricht, sondern bei den "terrestrischen" Planeten aus Sauerstoff (295 000 ppm), Magnesium (127 000 ppm), Silizium (145 000 ppm), Eisen (346 300 ppm) und Schwefel (14 400 ppm). Diese Grundstoffe enthalten - entsprechend ihrer höheren Ordnungszahl Z - eine größere Anzahl von Elektronen, die es zu berücksichtigen gilt, da der einfallende monochromatische Wellenstrahl sie alle, wenn auch nicht exakt zur gleichen Zeit, in Schwingung versetzt.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Diese letztere Tatsache, nämlich daß der atomare Bereich gegenüber der Wellenlänge der einfallenden Strahlung nicht vernachlässigbar klein ist, bewirkt Phasendifferenzen zwischen den angeregten Schwingungen, die die Gesamtintensität entsprechend verringern.

Zur Ergänzung muß somit ein sog. Atomformfaktor f_o eingeführt werden, der seinerseits von der radialen Verteilung der Elektronendichte im Atomarbereich abhängt. Dieser HARTREE-FOCK-Faktor

$$f_o = \int_0^\infty \varrho_e \, dr \; si\{4\pi r(\sin\vartheta)/\lambda\} \qquad (si\ x = \frac{\sin x}{x})$$

enthält die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in den Kugelschalen $\varrho_e \, dr$ und den Integralsinus von $\{4\pi r(\sin\vartheta)/\lambda\}$, wobei $\int \varrho_e \, dr = Z$ als Normierungsintegral dient.

Die f_o-Werte für die erwähnten Grundstoffe sind in Tab. 5 in Abhängigkeit von $(\sin\vartheta)/\lambda$ angegeben. Diese Werte beziehen sich auf die starr fixierte Situation am ab-

Tab. 5

$(\sin\vartheta)/\lambda$	O	Mg	Si	Fe Ferro	Fe Ferri	S
0,0	10,0	10,0	10,0	24,00	23,00	18,0
0,1	8,0	9,66	9,79	22,79	22,06	14,3
0,2	5,5	8,75	9,20	19,85	19,65	10,7
0,3	3,8	7,51	8,33	16,71	16,62	8,9
0,4	2,7	6,20	7,31	14,08	14,02	7,85
0,5	2,1	4,99	6,26	12,09	12,08	6,85
0,6	1,8	4,03	5,28	10,56	10,55	6,0
0,7	1,5	3,28	4,42	9,30	9,29	5,25
0,8	1,5	2,71	3,71	8,25	8,25	4,5
0,9	1,4	2,30	3,13	7,39	7,39	3,9
1,0	1,35	2,01	2,68	6,67	6,67	3,35

soluten Nullpunkt (T = 0 °K). Die Wärmeschwingungen mit zunehmender Temperatur lösen eine "Aufrauhung" der Gitternetzebenen aus, die eine weitere Intensitätsverminderung bewirkt. Sie wird berücksichtigt durch den DEBYE-WALLER-Faktor

$$e^{-2B \sin^2(\vartheta/\lambda)} .$$

Insgesamt folgt somit

$$f = f_o \exp[2B \sin^2(\vartheta/\lambda)] ,$$

worin

$$B = \frac{6h^2}{m_a \varkappa \Theta_D} \{\frac{\Phi_D(x)}{x} + \frac{1}{4}\}$$

ist und h das PLANCKsche Wirkungsquant, m_a die Atommasse, $\varkappa$ die BOLTZMANN-Konstante, Θ_D die charakteristische Temperatur und $\Phi_D(x)$ die DEBYE-Funktion der spezifischen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Wärme kennzeichnen. Für die Intensität ergibt sich dementsprechend:

$$I_{max} = I_e |f|^2 N^2 .$$

Als nächsten Schritt wollen wir die Vereinfachungsbedingungen 3 und 2 aufgeben und Elementarzellen mit mehr als einem Atom untersuchen. Die Lage der einzelnen Gitterpunkte läßt sich dann durch den Vektor

$$r^{(N)} = x_1^{(N)} a_1 + x_2^{(N)} a_2 + x_3^{(N)} a_3$$

fixieren.

Lassen wir nun noch die Beschränkung auf primitive Translationsgitter (1) fallen und Systeme mit m zusammengefügten Elementarzellen zu, dann ist der vorstehende Vektor in folgender Weise zu modifizieren:

$$r_m^{(N)} = r_m + r^{(N)} .$$

Für die resultierende Feldstärke folgt dann

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}\, e^{i(\omega t - kR_o)} \sum_m e^{ik(\Delta\sigma \cdot r_m)} \underbrace{\{\sum_n f_n\, e^{ik(\Delta\sigma \cdot r^{(N)})}\}}_{F} .$$

Den Klammerausdruck am Schluß der Beziehung bezeichnet man als Strukturamplitude F. Das Quadrat ihres Absolutbetrages, $|F|^2$, tritt als sog. Strukturfaktor in die Intensitätsbeziehung ein:

$$I = I_e |F|^2\, e^{ik(\sigma \cdot r_m - \sigma_o \cdot r_m)} .$$

Im Spinellgitter ist der Strukturfaktor $|F|^2$ nur für d i e Netzebenen von Null verschieden, deren MILLER-Indizes den Bedingungen

$$h + k = 2n , \qquad k + l = 2n , \qquad l + h = 2n$$

bzw. für okl

$$k = 2n , \qquad l = 2n , \qquad l + k = 2n$$

genügen. Die Strukturamplitude setzt sich im übrigen hier aus den F-Werten der A-, B- und O-Lagen zusammen:

$$F = F_A + F_B + F_O .$$

A-Lagen:

$$F_A = f_{Si}\{1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(h+k+l)/2} + e^{\pi i(3h+3k+l)/2} + e^{\pi i(h+3k+3l)/2} + e^{\pi i(3h+k+3l)/2}\};$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

B-Lagen:

$$F_{B_1} = f_{Mg}\{e^{\pi i(5h+5k+5l)/4} + e^{\pi i(5h+k+l)/4} + e^{\pi i(h+5k+l)/4} + e^{\pi i(h+k+5l)/4} + e^{\pi i(3h+5k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+k+7l)/4} + e^{\pi i(7h+k+3l)/4} + e^{\pi i(7h+5k+7l)/4}\},$$

$$F_{B_2} = f_{Fe}\{e^{\pi i(h+3k+7l)/4} + e^{\pi i(3h+7k+l)/4} + e^{\pi i(7h+3k+l)/4} + e^{\pi i(h+7k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+3k+5l)/4} + e^{\pi i(5h+3k+3l)/4} + e^{\pi i(5h+7k+7l)/4} + e^{\pi i(7h+7k+5l)/4}$$

Sauerstofflagen:

$$F = f_O\{e^{\pi i(h+k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+k+l)/4} + e^{\pi i(h+3k+l)/4} + e^{\pi i(3h+3k+3l)/4} + e^{\pi i(5h+k+3l)/4} + e^{\pi i(5h+3k+l)/4} + e^{\pi i(7h+k+l)/4} + e^{\pi i(7h+3k+3l)/4} + e^{\pi i(h+5k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+5k+l)/4} + e^{\pi i(h+7k+l)/4} + e^{\pi i(3h+7k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+k+5l)/4} + e^{\pi i(h+3k+5l)/4} + e^{\pi i(h+k+7l)/4} + e^{\pi i(3h+3k+7l)/4} + e^{\pi i(5h+5k+3l)/4} + e^{\pi i(5h+7k+l)/4} + e^{\pi i(7h+5k+l)/4} + e^{\pi i(7h+7k+3l)/4} + e^{\pi i(3h+5k+5l)/4} + e^{\pi i(h+5k+7l)/4} + e^{\pi i(h+7k+l)/4} + e^{\pi i(3h+7k+7l)/4} + e^{\pi i(5h+3k+5l)/4} + e^{\pi i(7h+k+5l)/4} + e^{\pi i(5h+k+7l)/4} + e^{\pi i(7h+3k+7l)/4} + e^{\pi i(7h+7k+7l)/4} + e^{\pi i(7h+5k+5l)/4} + e^{\pi i(5h+7k+5l)/4} + e^{\pi i(5h+5k+7l)/4}\}.$$

Die in Betracht kommenden Netzebenen sind in Tab. 5 aufgeführt.

Nun sind anhand der 28 in Betracht kommenden Netzebenen die Strukturamplituden der A-, B- und O-Lagen zu bestimmen, was hier am Beispiel der Gitternetzebene (444) erläutert werden soll:

$$e^{2n\pi i} = 1, \qquad e^{(2n+1)\pi i} = -1.$$

A-Lagen:

$$F_A = f_{Si}\{1 + e^{8\pi i} + e^{8\pi i} + e^{8\pi i} + e^{6\pi i} + e^{14\pi i} + e^{14\pi i} + e^{14\pi i}\} =$$
$$= f_{Si}\{1 + 3 + 1 + 3\} = 8f_{Si};$$

B-Lagen:

$$F_{B_1} = f_{Mg}\{3e^{7\pi i} + 3e^{11\pi i} + e^{15\pi i} + e^{19\pi i}\} = -8f_{Mg},$$

$$F_{B_2} = f_{Fe}\{6e^{11\pi i} + 2e^{19\pi i}\} = -8f_{Fe};$$

Sauerstofflagen:

$$F_O = -32f_O.$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 5

hkl	$\sqrt{\Sigma h^2}$	sin ϑ	ϑ[°]	(sin ϑ)/λ
111	1,7321	0,1999	11,53	0,1032
220	2,8284	0,3264	19,05	0,1685
311	3,3166	0,3827	22,50	0,1976
222	3,4641	0,3998	23,57	0,2064
004	4,0000	0,4616	27,49	0,2383
331	4,3589	0,5030	30,20	0,2597
224	4,8990	0,5653	34,42	0,2918
115	5,1962	0,5996	36,84	0,3096
333	5,1962	0,5996	36,84	0,3096
044	5,6569	0,6528	40,75	0,3370
135	5,9161	0,6827	43,05	0,3525
244	6,0000	0,6924	43,82	0,3574
026	6,3246	0,7299	46,88	0,3768
335	6,5547	0,7567	49,17	0,3907
226	6,6323	0,7654	49,95	0,3951
444	6,9282	0,7995	53,08	0,4128
117	7,1414	0,8241	55,50	0,4255
155	7,1414	0,8241	55,50	0,4255
246	7,4833	0,8635	59,72	0,4458
137	7,6811	0,8864	62,43	0,4576
355	7,6811	0,8864	62,43	0,4576
008	8.0000	0,9232	67,40	0,4766
337	8,1854	0,9445	70,82	0,4876
446	8,2461	0,9516	72,10	0,4913
228	8,4853	0,9792	78,30	0,5055
066	8,4853	0,9792	78,30	0,5055
157	8,6603	0,9994	88,00	0,5160
555	8,6603	0,9994	88,00	0,5160

Für die Strukturamplitude der Elementarzelle des Spinellgitters folgt daher

$$F = 8f_{Si} - 8f_{Mg} - 8f_{Fe} - 32f_O = 8\{f_{Si} - f_{Mg} - f_{Fe} - 4f_O\}$$

und für den Strukturfaktor

$$|F|^2 = 64(f_{Si} - f_{Mg} - f_{Fe} - 4f_O)^2 .$$

Bei den anderen Gittertypen sind die sog. Auslöschungsgesetzmäßigkeiten (F = 0) naturgemäß anders geartet:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

D i a m a n t g i t t e r :

$$F = f_{C\,(Me)} \{1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(k+l)} + e^{\pi i(h+l)}\} +$$

$$+ f_{C\,(S)} \{e^{\pi i(h+k+l)/2} + e^{\pi i(h+3k+3l)/2} + e^{\pi i(3h+k+3l)/2} + e^{\pi i(3h+3k+l)/2}\}.$$

$F = 0$ für hkl gemischt;
$F = 0$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n + 2$;
$F = 8f_o$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n$;
$F = 4 \cdot 2f_o$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n \pm 1$.

Bei Sulfiden:

$F = 0$ für hkl gemischt;
$F = 4(f_{Me} + f_S)$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n$;
$F = 4(f_{Me} - f_S)$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n + 2$;
$F = 4(f_{Me} + if_S)$ für hkl ungemischt und $h + k + l = 4n \pm 1$.

O x i d g i t t e r :

CsCl-Typ:

$F = f_{Me} + f_O$ für $h + k + l$ gerade. ,

$F = f_{Me} + f_O$ für $h + k + l$ ungerade;

NaCl-Typ:

$$F = f_{Me}\{1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}\} +$$

$$+ f_O\{e^{\pi i(h+k+l)} + e^{\pi il} + e^{\pi ik} + e^{\pi ih}\}.$$

Lassen wir nun noch die letzte der Vereinfachungsbedingungen fallen und gehen von der nach z linear polarisierten Primärwelle der Intensität I_{10} zur unpolarisierten Strahlung über, so ist zu berücksichtigen, daß nunmehr alle Schwingungsrichtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung x gleichberechtigt sind.

Für die Intensität eines Einzelelektrons in z-Richtung gilt, wie erwähnt, die THOMSON-Gleichung

$$I_e = \{\frac{1}{16\pi^2\varepsilon_o^2} \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{I_{10}}{R^2}\} \sin^2 \alpha ,$$

die gemäß Abb. 11 auch in der Form

$$I_e = \{\cdots\} \cos^2 2\vartheta$$

geschrieben werden kann. Für unpolarisierte Strahlung nimmt diese Beziehung die Form

$$I = \frac{1}{16\pi^2\varepsilon_o^2} \frac{e^4}{m^2c^4} \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{R^2} I_{10}$$

an. Daraus wird ersichtlich, daß die Intensität der Streustrahlung zwar frequenzunab-

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

hängig, aber richtungsabhängig ist, was durch den Faktor

$$(1 + \cos^2 2\vartheta)/2 = P ,$$

den sog. Polarisationsfaktor, gekennzeichnet wird.

Für das Pulververfahren im Rahmen der Röntgen-Interferenz-Untersuchungen tritt ein weiterer die Intensität beeinflussender Faktor hinzu, nämlich der sog. LORENTZ-Faktor

$$L = \frac{1}{\sin^2 \vartheta \cos \vartheta} = \frac{1}{\cos \vartheta} \frac{1}{\sin 2\vartheta} \frac{1}{\tan \vartheta} ,$$

der sich aus 3 Teilfaktoren zusammensetzt, wobei der erste die Gleichverteilung der Netzebenen, der zweite die Größe der Beugungsringe berücksichtigt und der dritte der Tatsache Rechnung trägt, daß bei nicht präzis monochromatischer Strahlung eine Wellenlängenschwankung $d\lambda$ zu berücksichtigen ist, für die - mittels logarithmischer Differentiation der BRAGG-Gleichung - die Beziehung

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = - \cot \vartheta \, d\vartheta = - \frac{d\vartheta}{\tan \vartheta}$$

gilt. Die entsprechenden Zahlenwerte enthält Tab. 6.

Tab. 6

ϑ[°]	$P = (1 + \cos^2 2\vartheta)/2$	$L = 1/(\sin^2 \vartheta \cos \vartheta)$
5	0,9849	132,15
10	0,9415	33,675
15	0,8750	15,455
20	0,7934	9,0972
25	0,7066	6,1775
30	0,6250	4,6188
35	0,5585	3,7108
40	0,5150	3,1594
45	0,5000	2,8283
50	0,5150	2,6511
55	0,5585	2,5983
60	0,6250	2,6666
65	0,7066	2,8806
70	0,7934	3,3110
75	0,8750	4,1411
80	0,9415	5,9380
85	0,9849	11,562

Zusammengefaßt ergibt sich somit, daß die Intensität 3 Faktoren proportional ist: dem Strukturfaktor $|F|^2$, dem Polarisationsfaktor P und dem LORENTZ-Faktor L.

Um die Nachweismöglichkeiten mittels monochromatischer Strahlung weiter zu verdeutlichen, sollen nachstehend an einem praktischen Fall Auswertungen von GUINIER-Aufnahmen wiedergegeben werden. Als Testsubstanz diente Spinelloxid, als Vergleichssubstanz Steinsalz (a_o = 5,63995 Å, Strahlung: $Co_{K\alpha}$). Die Überprüfung erfolgte im tetragonalen System:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\underbrace{\frac{4}{\lambda^2}\sin^2\vartheta}_{(\frac{1}{d})^2 = d^{*2}} = \underbrace{\frac{h^2+k^2}{a_o^2}\,\frac{l^2}{c_o^2}}_{Q} = 1{,}247\,215\,\sin^2\vartheta\,,$$

$\Sigma(d^{*2} - Q) \rightarrow$ **Minimum;**

$$\frac{\partial}{\partial a_o}\sum_i \gamma_{T_i}(d_i^{*2} - Q_i)^2 = 2\sum_i \gamma_{T_i}(d_i^{*2} - Q_i)\,\frac{2(h^2+k^2)}{-a^3} = 0 =$$

$$= \sum_i \gamma_{T_i}\, d_i^{*2}(h^2+k^2) = \sum_i \gamma_{T_i}(h^2+k^2)\,Q_i\,.$$

$$\text{(I)}\quad \frac{1}{a_o^2}\sum_i \gamma_{T_i}(h_i^2+k_i^2)^2 + \frac{1}{c_o^2}\sum_i \gamma_{T_i}(h_i^2+k_i^2)\,l_i^2 = \sum_i \gamma_{T_i}\, d^{*2}(h_i^2+k_i^2)\,,$$

$$\frac{\partial}{\partial c_o}\sum_i \gamma_{T_i}(d_i^{*2} - Q_i)^2 = 2\sum_i \gamma_{T_i}(d_i^{*2} - Q_i)\,\frac{2l^2}{-c_o^3} = 0\,;$$

$$\text{(II)}\quad \frac{1}{a_o^2}\sum_i \gamma_{T_i}\, l_i^2(h_i^2+k_i^2) + \frac{1}{c_o^2}\sum_i \gamma_{T_i}\, l_i^4 = \sum_i \gamma_{T_i}\, d_i^{*2}\, l_i^2\,.$$

CRAMER-Regel:

$$a_o^2 = \Delta/\Delta_{a_o}\,, \qquad c_o^2 = \Delta/\Delta_{c_o}\,;$$

$$\Delta = \begin{vmatrix} \gamma_T\,(h^2+k^2)^2 & \gamma_T(h^2+k^2)\,l^2 \\ \gamma_T\,(h^2+k^2)l^2 & \gamma_T l^4 \end{vmatrix}\,,$$

$$\Delta_{a_o} = \begin{vmatrix} \gamma_T d^{*2}(h^2+k^2) & \gamma_T(h^2+k^2)\,l^2 \\ \gamma_T d^{*2} l^2 & \gamma_T l^4 \end{vmatrix}\,,$$

$$\Delta_{c_o} = \begin{vmatrix} \gamma_T\,(h^2+k^2)^2 & \gamma_T d^{*2}(h^2+k^2) \\ \gamma_T\,(h^2+k^2)l^2 & \gamma_T d^{*2} l^2 \end{vmatrix}\,.$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 7

hkl	$\sin^2 \vartheta_{gemessen}$	$d^{*2} = 1{,}247215 \sin^2 \vartheta$	Gewicht [γ]
004	0,36119	0,450482	10
440	0,35689	0,445119	10
333	0,30391	0,379041	6
511	0,30094	0,375337	6
422	0,26724	0,333306	10
004	0,17997	0,224212	8
400	0,17764	0,221555	8
222	0,13294	0,165805	6
113	0,12169	0,151774	4
311	0,11989	0,149529	4
022	0,089466	0,111583	2
220	0,088292	0,110119	2
111	0,03288	0,041008	1

Tab. 8

$h^2 + k^2$	l^2	$\gamma(h^2 + k^2)^2$	γl^4	$\gamma(h^2 + k^2)l^2$
16	16	2560	2560	2560
32	0	10240	0	0
18	9	1944	486	972
26	1	4056	6	156
20	4	4000	160	800
0	16	0	2048	0
16	0	2048	0	0
8	4	384	96	192
2	9	16	324	72
10	1	400	4	40
4	4	32	32	32
8	0	128	0	0
2	1	4	1	2
		Σ: 25812	5717	4826

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 9

$d^{*2}(h^2 + k^2)$	$d^{*2}l^2$	$d^{*2}_{berechnet}$
72,07712	72,07712	0,4483
142,43808	0	0,4448
40,936428	20,468214	0,3773
58,552572	2,252022	0,3755
66,661200	13,332240	0,3345
0	28,699136	0,2259
28,359040	0	0,2224
7,958640	3,979320	0,1677
1,214192	5,463864	0,1549
5,981160	0,598116	0,1531
0,892664	0,892664	0,1121
1,761904	0	0,1112
0,082016	0,041008	0,0413
Σ: 426,915016	147,803704	

Hieraus folgt:

$$\Delta = \begin{vmatrix} 25812 & 4826 \\ 4826 & 5717 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{a_o} = \begin{vmatrix} 426,915016 & 4826 \\ 147,803704 & 5717 \end{vmatrix}, \qquad \Delta_{c_o} = \begin{vmatrix} 25812 & 426,915016 \\ 4826 & 147,803704 \end{vmatrix}.$$

Mit den eingesetzten Summenwerten ergibt sich:

$\Delta = 124\ 276\ 928$;

$\Delta_{d_o} = 1\ 727\ 372{,}47$, $\Delta_{c_o} = 1\ 754\ 817{,}34$; $a_o^2 = 71{,}945646$,

$c_o^2 = 70{,}820435$; $1/a_o^2 = 0{,}0138993$, $1/c_o^2 = 0{,}0141202$;

$a_o = 8{,}48207$ Å , $c_o = 8{,}41548$ Å ;

$d^{*2}_{berechnet} = 0{,}0138993\ (h^2 + k^2) + 0{,}0141202\ l^2$.

Die tetragonale Verzerrung beträgt daher

$a_o/c_o = 8{,}48207/8{,}41548 = 1{,}008$,

der mittlere Fehler

$$m = \{\tfrac{1}{12}\ \Sigma\ |d^{*2}_{berech.} - d^{*2}_{gemess.}|^2\}^{1/2} = 0{,}0018 \pm 0{,}005 .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

2.3.2. Partikelstrahlung

Wenn es sich darum handelt, Aufschluß über die Verteilung und gegenseitige Orientierung der magnetischen Atomarmomente zu erhalten bzw. den experimentellen Nachweis einer theoretisch abgeleiteten Gruppierungsordnung im Gitterverband zu führen, so machen sich Untersuchungen mittels einer Strahlung aus magnetischen Partikeln erforderlich. Um es noch deutlicher zu machen: Die Gitterstruktur magnetischer Oxide läßt sich natürlich mit der Methode der Röntgen-Interferenzen eindeutig nachweisen, nicht dagegen die gegenseitige Orientierung der magnetischen Momente der Übergangsmetallkomponenten, die dem Gitterverband eingefügt sind. Diese Orientierungen werden durch Wechselwirkungen (innerhalb und zwischen den einzelnen Gitterlagen) bewirkt, auf die in Kap. 6. im einzelnen noch einzugehen sein wird. - Für den letzteren Testfall geeignete magnetische Partikeln sind die in Kernreaktoren vorhandenen Neutronen.

Allerdings ist von den schnellen, den thermischen und den epithermischen Neutronen, die den Kernreaktor verlassen, nur das thermische Spektrum für solche Strukturuntersuchungen geeignet; es muß daher mittels Selektion durch entsprechende Monochromatoren von den übrigen Anteilen getrennt werden. An diese monochromatisierenden (NaCl-, Pb-, Cu-, Zn-, LiF-)Einkristalle sind hohe Anforderungen bezüglich ihrer Flächenabmessungen zu stellen, weil der Querschnitt des Neutronenstrahls zur Erzielung ausreichender Beugungsintensitäten möglichst groß zu halten ist. Ebenso wie bei der Röntgenstrahlung wird auch hier die notwendige Strahlparallelität durch Kollimatoren erreicht. Die Wellenlänge des monochromatisierten Neutronenstrahls beträgt $\approx 1{,}064$ Å, also etwa 2/3 der charakteristischen (monochromatischen) $K_{\alpha 1}$-Strahlung des Kupfers.

Die Neutronen-Streuintensitäten sind proportional der Summe der beiden Amplitudenquadrate (für die Streuung an den Atomkernen: $F^2_{nucl.}$ und für die an den magnetischen Momenten der im Spin nicht kompensierten Elektronen der äußeren Hülle: $F^2_{magn.}$):

$$I_{hkl} \sim F^2_{nucl.} + q^2 F^2_{magn.} = F^2_{nucl.} + \{1 - (e \cdot e_m)^2\} F^2_{magn.} ;$$

darin bezeichnen e den Einheitsstreuvektor, e_m den Einheitsvektor parallel zur Richtung des magnetischen Momentes, q^2 den Richtungsfaktor, der je nach Größe des Skalarproduktes ($\leqq 1$ bzw. $\geqq 0$) bei willkürlicher Momentenorientierung (feldfreier Fall) = 0,66 wird. Ferner gilt

$$F_{magn.} = (e^2/mc^2) \cdot \mu_N Sf = 0{,}282 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot 1{,}91307 \text{ Sf} = 0{,}539 \cdot 10^{-12} \text{ Sf cm} ,$$

worin (e^2/mc^2) den "Elektronenradius", S die Spinquantenzahl des streuenden Atoms ($S_{Ferro} = 4/2$, $S_{Ferri} = 5/2$) und f den Formfaktor - die Charakteristik der für das magnetische Atomarmoment verantwortlichen Elektronen - bezeichnen.

Als Beispiel - und zwar eines im Spinellgitter kristallisierenden magnetischen Oxids - sind für den Magnetit die entsprechenden Daten nachstehend zusammengestellt:

$$I_{hkl} \sim 24F_{nucl._{Fe}} + 32F_{nucl._O} + \tfrac{2}{3}\{8F_{magn._A} + 16F_{magn._B}\} .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

A-Lagen:

$$F_{magn.} = -0{,}539\cdot\tfrac{5}{2}\cdot f\cdot 10^{-12}\ \text{cm}\ ;$$

B-Lagen:

$$F_{magn.} = +\tfrac{1}{2}\cdot 0{,}539\cdot\{\tfrac{5}{2}+\tfrac{4}{2}\}\cdot f\cdot 10^{-12}\ \text{cm}\ ,$$

$$F_{nucl._{Fe}} = 0{,}956\cdot 10^{-12}\ \text{cm}\ ,$$

$$F_{nucl._{O}} = 0{,}575\cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$

mit

$$F_{m,n} = \sum_j \sigma_{m,n_j}\, e^{2\pi i(ha_j+kb_j+lc_j)}$$

und σ als der Streulänge. Die Einbeziehung der jeweiligen Gegebenheiten der verwendeten Anlage erfolgt anhand der Diffraktionsbeziehung

$$n_N = \frac{n_{N_o}\lambda^3 h_z\, v_P \varrho_P n_E^2\, z_F A\, e^{-2W}|F_{hkl}|^2}{\underbrace{\beta_s\, 8\pi r}_{\text{proben-, winkelunabhängig}}\ \underbrace{\varrho}_{\text{proben-, winkelunabhängig}}\ \sin\vartheta\,\sin 2\vartheta}\ ,$$

worin n_N die Neutronenanzahl kennzeichnet, die je Minute in das Zählrohr gestreut werden, n_{N_o} die Neutronenanzahl, die je Minute die Probe treffen, β_s den Strahlbereich, λ die Wellenlänge, h_z die Höhe des Zählrohrschlitzes, r den Abstand Probe - Zählrohr, v_P das Probenvolumen (im Strahl), ϱ_P die gemessene Dichte des Probenpulvers, ϱ den theoretischen Dichtewert, z_F die Flächenhäufigkeitszahl, n_E die Elementarzellenanzahl je cm^3, ϑ den "Glanz"-Winkel, A den Absorptionsfaktor und e^{-2W} den DEBYE-Temperaturkorrektionsfaktor.

Die Auswertung erfolgt durch Vergleich der (für ein adäquates Modell) berechneten Werte mit den gemessenen Intensitäten, wobei als Kriterium für den Übereinstimmungsgrad zwischen dem theoretischen Modell der Gitterplatzbesetzung und der wirklichen Verteilung im Gitterverband die relative Abweichung

$$\delta I = \{\Sigma z_F|F_{gem.}|^2 - z_F|F_{ber.}|^2\}/\Sigma z_F|F_{gem.}|^2$$

verwendet wird. Die hierbei zu berücksichtigenden Flächenhäufigkeitszahlen sind beispielsweise für den Spinellgitterverband:

		z_F			z_F			z_F
h 0 0	(8 0 0)	6	h k k	(5 1 1)	24	h h h	(2 2 2)	8
h h l	(5 5 3)	24	h k k	(4 2 2)	24	h k k	(3 1 1)	24
h k l	(7 3 1)	48	h h l	(3 3 1)	24	h h 0	(2 2 0)	12
h h 0	(4 4 0)	12	h 0 0	(4 0 0)	6	h h h	(1 1 1)	8
h h h	(3 3 3)	8						

Als erstes Auswertungsmodell wird nun eine unverzerrte und ungestörte Spinellstruktur (u = 0,375) ohne Fremdanteile zugrunde gelegt, was naturgemäß bei der Meßprobensub-

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

stanz nicht voll realisiert sein wird. Die resultierende Abweichung wird danach schrittweise durch Modellvarianten verringert und so die reale Probensituation eingegrenzt. Dies ist in gezielter Weise dadurch möglich, daß Veränderungen innerhalb der Gitternetzebenen (440), (333), (400), (311) den Parameter u modifizieren, während die Intensitäten der Ebene (220) nur durch die A-Lagen, die der Ebene (222) ausschließlich von den B-Lagen beeinflußt werden. Tab. 10 gibt eine Gegenüberstellung der berechneten und der gemessenen Intensitäten dieses Spinelltyp-Oxids.

Tab. 10

h k l	Berechnete Intensitäten magn.	nucl.	gesamt	Gemessene Intensität
4 4 0	32	1692	1724	1730
3 3 3 5 1 1 4 2 2	20	670	690	700
4 0 0	116	649	765	780
2 2 2 3 1 1	112	948	1060	1070
2 2 0	125	218	343	360
1 1 1	902	32	934	860

Da in Kap. 6. auf Ergebnisse mit dieser Methode noch näher einzugehen sein wird, folgen dort auch weitere Erläuterungen am praktischen Untersuchungsfall.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

3. Bindungssituationen: Veränderungen der atomaren Elektronenhülle im Gitterverbund

Der Aufbau der atomaren Elektronenhülle im Zuge des Periodischen Systems der Elemente zeigt bekanntlich - wie Abb. 12a verdeutlicht - eine charakteristische Gliederungstendenz, die sich naturgemäß auf die Stabilität der jeweils erreichten Elektronenkonfiguration auswirkt. Kontrollteste hierfür sind bekanntermaßen die Ionisierungsspannungen, d. h. die positiven Spannungswerte, die erforderlich sind, um ein Elektron aus der atomaren Hülle des jeweiligen Grundstoffs zu entfernen (s. Abb. 12b).

Der Verlauf dieser Ionisierungswerte in dem hier interessierenden Teil des Periodischen Systems zeigt eindeutig, daß die höchste Stabilität der Elektronenkonfiguration bei den Edelgasen erreicht wird, was zugleich der Grund dafür ist, daß bei ihnen keine chemische Affinität - keine Neigung also, Verbindungen mit anderen Grundstoffen einzugehen - besteht, worauf wiederum ihre Bezeichnung zurückzuführen ist.

Im freien Atom sind die Elektronen durch den atomaren Potentialtrichter in den Energieniveaus der Quantenzustände 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, ... und somit in den "Schalen" K, L, M, N, ... fixiert und bilden so eine elektrisch neutrale Teilchengruppierung mit ebenso vielen negativen Elektronen, wie der Atomkern positive Ladungen aufweist, was sich in bekannter Weise mit zunehmender Ordnungszahl um je eine (positive und negative) Einheit erhöht.

Beim Einbau in einen Kristallgitterverband ändert sich diese Situation dadurch, daß die oberen Ränder der Potentialtrichter benachbarter Gitterpartner sich superponieren, wodurch die Potentialschranke zum nächsten Nachbarn hin erniedrigt wird. Den periodischen Verlauf in einem solchen (hier oxidischen) Gitter zeigt Abb. 13a.

Wenn durch eine so bedingte Absenkung die Potentialwälle unter das Energieniveau des äußersten Quantenzustandes des einen Gitterpartners sinken, werden diese Elektronen in Richtung auf den anderen Gitterpartner beweglich und können - soweit dort noch unbesetzte Quantenzustände verfügbar sind - diese "Schale" auffüllen, wodurch im hier dargestellten Fall die stabile Edelgaskonfiguration $2p^6$ resultiert. Damit ist aber die ursprüngliche atomare Neutralität zerstört; als unmittelbare Folge daraus entstehen so einerseits negative Anionen mit Elektronenüberschuß (durch die Auffüllung) und andererseits positive Kationen (auf Grund der abgewanderten Elektronen). Die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen diesen ungleich geladenen Gitterpartnern gewährleisten den Zusammenhalt des Gitterverbandes, wie gleich noch im Detail gezeigt werden wird.

Daß im übrigen die Gittersituationen durch die jeweilige Nächstnachbarn-Distanz geprägt werden, die beispielsweise auch durch hohen Druck beeinflußbar ist, veranschaulicht Abb. 13b; hierauf wird im Schlußabschnitt dieses Kapitels eingegangen werden.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

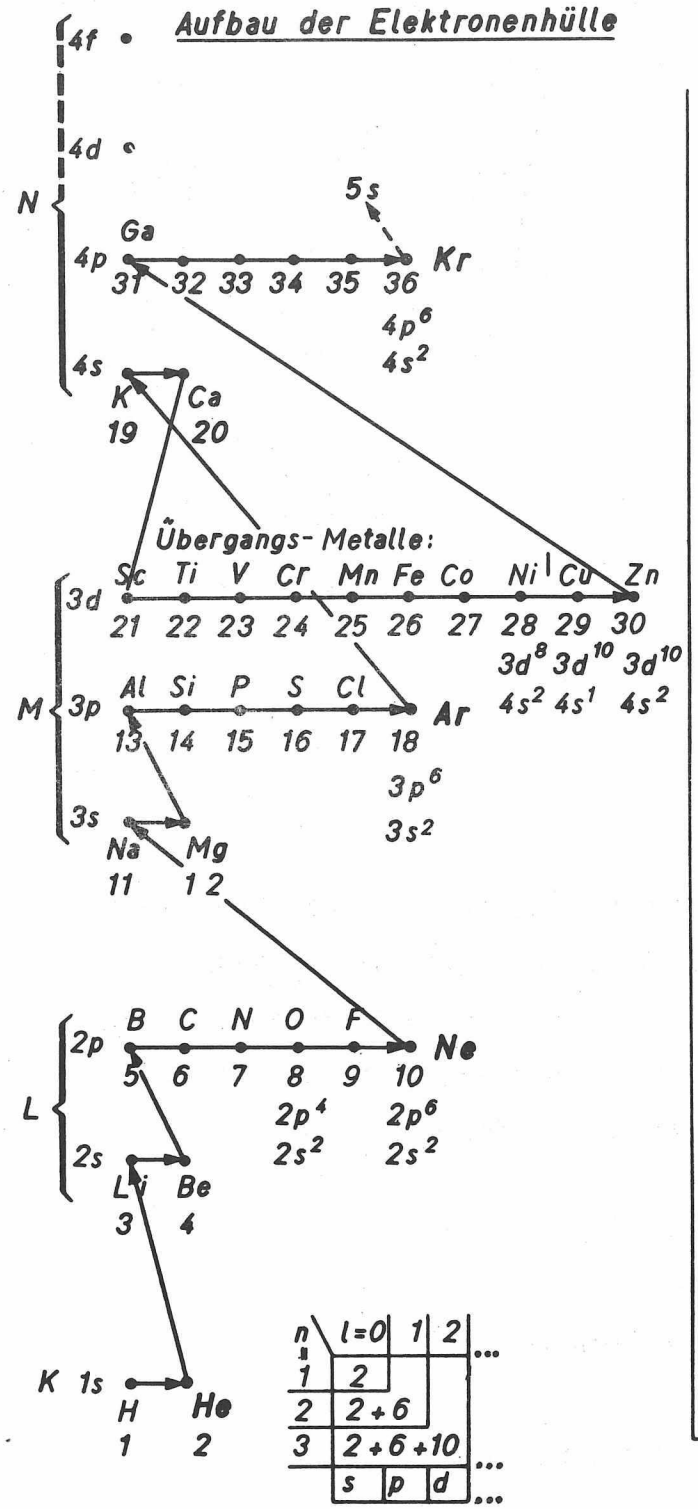


Abb. 12a. Aufbau der Elektronenhülle

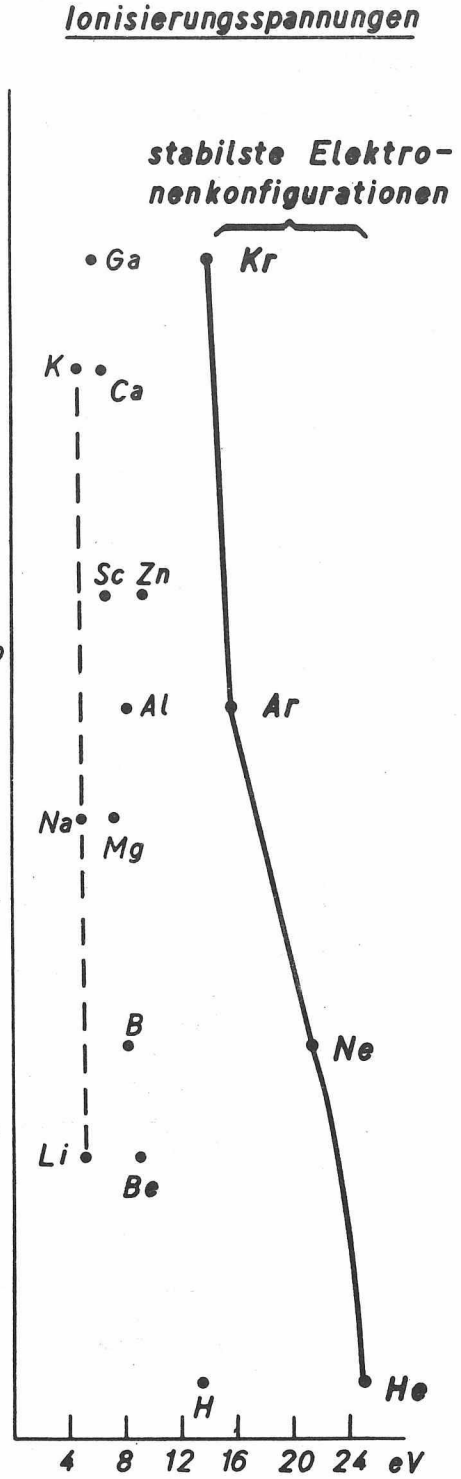


Abb. 12b. Ionisierungsspannungen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

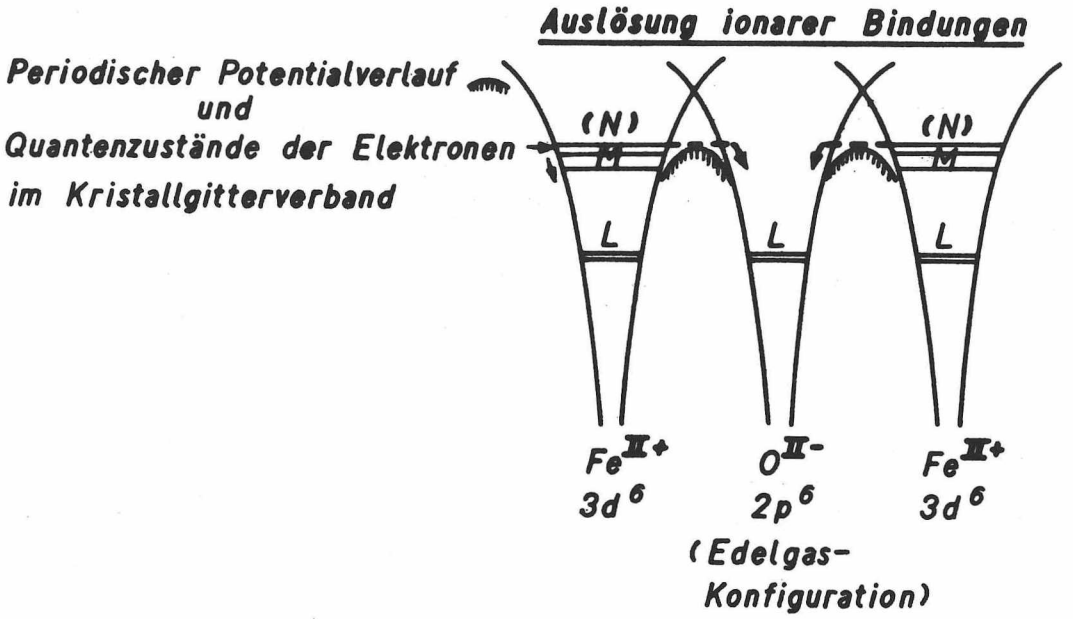


Abb. 13a. Periodischer Potentialverlauf und Quantenzustände der Elektronen im Kristallgitterverband

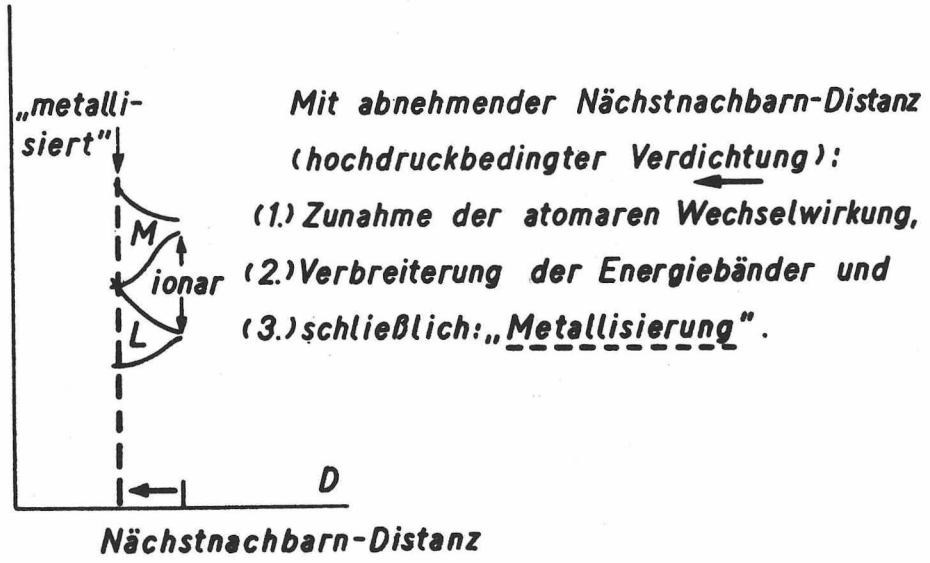


Abb. 13b. Verdichtung

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

3.1. Ionare Bindungen

Zur Untersuchung und Bestimmung der realen Verhältnisse in Kristallgitterverbänden bietet sich die FOURIER-Synthese an, da die Elektronendichte $\varrho_e(xyz)$, die hierfür zu ermitteln ist, periodisches Verhalten zeigen muß und daher in eine FOURIER-Reihe entwickelt werden kann. Hierzu müssen für möglichst viele Beugungen (hkl) Betrag und Phase der Strukturamplitude F bekannt sein.

$$\varrho_e(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl)\, e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

bzw. mit

$$F(hkl) = |F(hkl)|\, e^{i\varphi(hkl)} = A'(hkl) + iB'(hkl)$$

$$\varrho_e(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)| \cos\{2\pi(hx + ky + lz) - \varphi(hkl)\} ,$$

$$\varrho_e(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} \{A'(hkl) \cos 2\pi(hx + ky + lz) + B'(hkl) \sin 2\pi(hx + ky + lz)\} .$$

Ersetzt man in dem Ausdruck für die Strukturamplitude

$$F(hkl) = \sum_n f_n\, e^{2\pi i(hx_n+ky_n+lz_n)}$$

den Atomformfaktor f_n durch $V\varrho_e(xyz)\, dx\, dy\, dz = \varrho_e(xyz)\, dV$:

$$F(hkl) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \varrho_e(xyz)\, e^{2\pi i(hx+ky+lz)} ,$$

so folgt nach der Entwicklungsvorschrift für FOURIER-Reihen die Elektronendichte zu

$$\varrho_e(xyz) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl)\, e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} .$$

Als Normierung dient

$$F(000) = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \varrho_e(xyz)\, dx\, dy\, dz ,$$

d. h. die Elektronengesamtanzahl/Elementarzelle.

Dieser relativ große Rechenaufwand ist jedoch nicht unbedingt erforderlich, da zur Beurteilung der jeweiligen Bindungssituation bereits die Elektronendichteverteilung in bestimmten Gitternetzebenen oder längs Gittergeraden meist ausreicht. Zu Untersuchungen in bestimmten Zonen (z. B. ‖c) vereinfacht sich die Bestimmungsgleichung in nachstehender Weise:

$$\varrho_e(xy) = \frac{1}{P_F} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} F(hk0)\, e^{-2\pi i(hx+ky)}$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

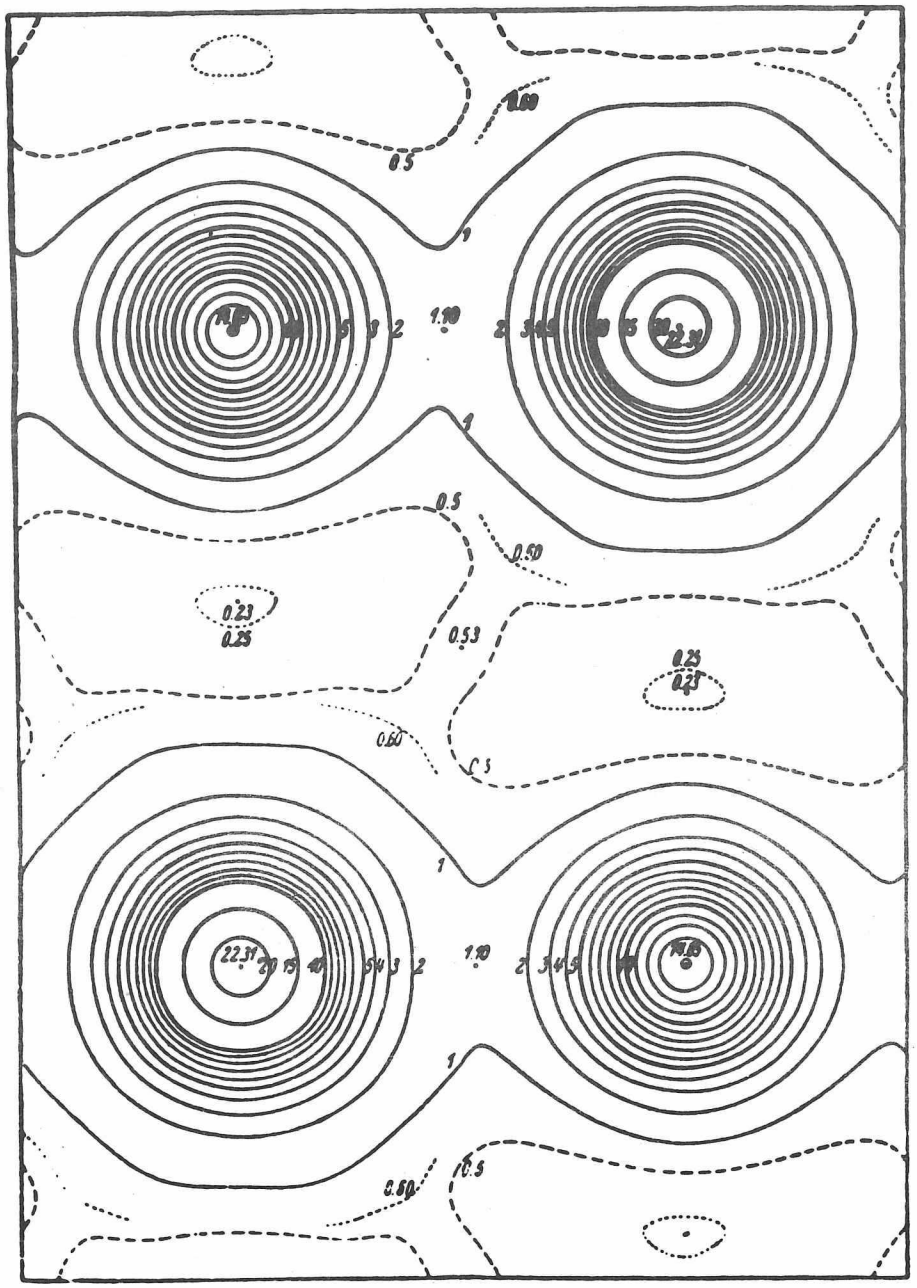


Abb. 14. Elektronendichteverteilung im Ionengitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

mit der Projektionsfläche P_F (hier die (001)-Ebene). Die resultierende Elektronendichteverteilung für das Steinsalzgitter, den Prototyp des Ionengitters, zeigt Abb. 14.

Die Verhältnisse bei ionarer Bindung lassen sich sofort überschauen anhand des Diagramms der Anziehungskraft in Abhängigkeit vom Partikelabstand $K_1(D)$ sowie der Abstoßungskraft $K_2(D)$, die erst dann entscheidend wirksam wird, wenn sich die (gleichgeladenen) Elektronenhüllen der Gitternachbarn einander nähern. Abb. 15 verdeutlicht den ungleichen Anstieg dieser beiden Gitterkräfte und den Verlauf der resultierenden Kraft K, deren Nulldurchgang den Gleichgewichtsabstand D_o markiert. Eingetragen sind ferner der Potentialverlauf und der Elastizitätsmodul $E = D_o \tan \alpha$. Darüber hinaus lassen sich auch die Deformationsarbeit

$$\varepsilon_{Deform.} = \int_{D_o}^{D} K_{Kohäsion}\, dD$$

und die Bruchfestigkeit darin ablesen. Einer hochdruckbedingten Verminderung des Partikelabstandes setzt das Ionengitter beträchtlichen Widerstand entgegen, die Kompressibilität wird daher stark begrenzt, wie dem Diagramm gleichfalls direkt zu entnehmen ist. - Was die thermischen Auswirkungen anbelangt, so läßt der unsymmetrische Potentialverlauf bereits erwarten, daß die Wärmeschwingungsmittelpunkte zu größeren D-Werten hin tendieren.

Kennzeichnet man den Potentialverlauf durch einen harmonischen und einen anharmonischen Term,

$$\Phi = HU^2 - AU^3 ,$$

und die Position des Schwingungsmittelpunktes durch

$$D = D_o + \overline{U} ,$$

worin U die innere Energie kennzeichnet, so zeigt die nachfolgende Rechnung, daß $\overline{U}$ verschwinden würde, wenn die Unsymmetrie entfiele:

$$\overline{U} = \int_{-\infty}^{+\infty} U e^{-\Phi/kT}\, dU \Big/ \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\Phi/kT}\, dU ,$$

$$e^{-\{HU^2-AU^3\}/kT} \approx e^{-HU^2/kT}\,[1 + AU^3/kT] ;$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} U e^{-\Phi/kT}\, dU \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-HU^2/kT}\,[U + AU^4/kT]\, dU =$$

$$= \frac{3A}{4}\{\pi(kT)^3/H^5\}^{1/2} \;^{*)} ;$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\Phi/kT}\, dU \approx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-HU^2/kT}\,[1 + AU^3/kT]\, dU = \{\pi kT/H\}^{1/2}$$

$$\text{wegen} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-nx^2}\, dx = \{\pi/n\}^{1/2} ;$$

$$\overline{U} = 3AkT/4H^2 .$$

---

*) $\int x^m e^{-nx^2}\, dx = -\frac{1}{2n}\{x^{m-1} e^{-nx^2} - (m-1)\int x^{m-2} e^{-nx}\, dx\}$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

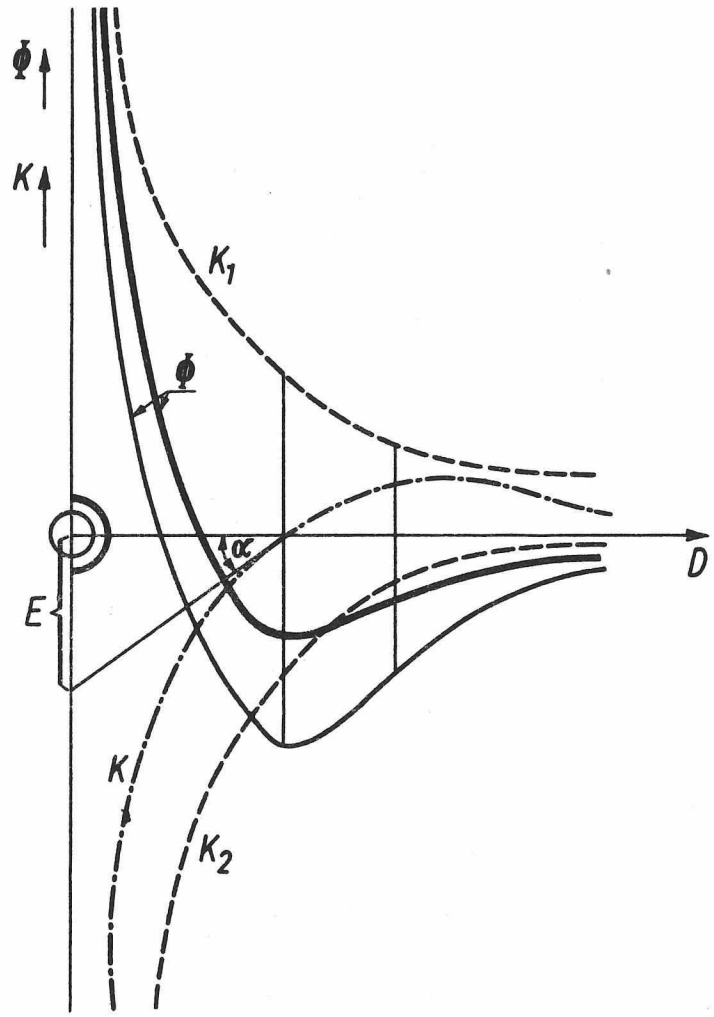


Abb. 15. Potential und Kräfte zwischen benachbarten Gitterpartikeln

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die scheinbare Temperaturunabhängigkeit, die sich aus

$$\frac{d\bar{U}}{dT} = 3Ak/4H^2$$

ergibt, ist lediglich eine Folge der Verwendung der klassischen mittleren Energie kT; ersetzt man sie durch den quantentheoretischen Wert

$$\xi = h\nu/(e^{h\nu/kT} - 1) \quad \text{(PLANCK)} ,$$

so folgt erwartungsgemäß ein Abfall gegen Null mit abnehmender Temperatur.

Zur Erfassung der thermischen Ausdehnung kristalliner Substanzen ist daher die Einbeziehung von Gliedern höherer Ordnung in die Darstellung der potentiellen Energie des Gitterverbandes erforderlich. Geht man von der freien Energie aus, für die bekanntlich in der quasiisotropen Näherung

$$dF = dA - S\,dT = -P\,dV - S\,dT$$

gilt, so folgt für den anisotropen Fall

$$dF = V \sum_{\varkappa\lambda} \{\frac{\partial(F/V)}{\partial\eta_{\varkappa\lambda}}\} d\eta_{\varkappa\lambda} - S\,dT ,$$

wobei F/V die Dichte der freien Energie, $\eta_{\varkappa\lambda}$ den Verzerrungstensor, $\{\cdots\}_T$ den Spannungstensor $\sigma_{\varkappa\lambda}$ analog zu $(\partial F/\partial V)_T = -P$ kennzeichnen.(Hierauf wird in Kap. 5. noch einzugehen sein.) Die Anteile dieser freien Energie sind:

- die Schwingungsenergie der Partikeln,
- ihre gegenseitigen Wechselwirkungen und
- weitere Anharmonizitätsfolgen, soweit sie nicht als Frequenz- und Distanzänderungen bereits unter den beiden ersten Anteilen erfaßt wurden.

Der thermische Volumenausdehnungskoeffizient folgt schließlich aus der Zustandsgleichung - dem Zusammenhang von Druck und Verspannung mit dem Volumen bzw. der Deformation:

$$PV_{norm} = -\Delta VK + \gamma U_{(1)}$$

(K ist die Inkompressibilität und $\gamma_{(\approx 2)}$ der GRÜNEISEN-Parameter), und zwar für den druckfreien Gleichgewichtsfall ($\sigma = 0$, $P = 0$):

$$\alpha_V = \frac{1}{V_{norm}} \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\gamma}{KV_{norm}} \frac{\partial U_{(1)}}{\partial T} .$$

Hierin kennzeichnet der letzte Faktor (rechts) die spezifische Wärme, die mithin den thermischen Ausdehnungsvorgang entscheidend mitbeeinflußt und sich dem Verlauf aufprägen muß, worauf in Kap. 6. (bei den magnetischen Verhaltensänderungen) noch zurückzukommen sein wird.

Gehen wir jetzt zu einer detaillierten Untersuchung des Olivins über, der ja - wie bereits in Abschnitt 2. kurz angedeutet - von besonderem Interesse ist, da er einen Hauptbestandteil des terrestrischen Mantelbereichs bildet. Insbesondere sollen hier die beiden Olivinkomponenten Fayalit (Fe_2SiO_4) und Forsterit (Mg_2SiO_4) in ihren Unterschieden dargestellt und untersucht werden, um so die Ausgangssituation und damit die Voraussetzung für das Verständnis des unterschiedlichen Hochdruck-Phasenüberganges Inselsilikat- → Spinellphase zu erarbeiten. Diese Unterschiede markieren sich bereits

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

sehr deutlich in der Differenz der Schmelztemperaturen: Fayalit 1200 °C, Forsterit 1890 °C. Als Grundlage dieser Untersuchungen dienen die Strukturdetails des Inselsilikatgitters in Abschnitt 2.2.

Der chemische Unterschied der beiden Komponenten beruht lediglich in ihren kationaren Anteilen Fe^{II+}, Mg^{II+}, für deren Ionenradien die PAULING-Werte $r_{Fe}II+ = 0{,}74$ Å, $r_{Mg}II+ = 0{,}66$ Å sowie der entsprechende Anionenradius $r_{O}II- = 1{,}40$ Å einzusetzen sind, um die Koordination - die Anzahl der nächsten Gitternachbarn also - überprüfen zu können.

Nach den Gesetzmäßigkeiten der Kugelpackungen (s. Kap. 2.) betragen die Minimalwerte des Kationen-/Anionen-Radienverhältnisses für tetraedrische 4-Koordination 0,225, für oktaedrische 6-Koordination 0,414 und für kubische 8-Koordination 0,732. Demgegenüber folgt für $r_{Fe}II+/r_{O}II-$ 0,53, für $r_{Mg}II+/r_{O}II-$ 0,47; die Kationen sind mithin von 6 Sauerstoff-Anionen umgeben, wie es die Strukturdetails in Kap. 2. erwarten lassen. Da jedoch die obige Gesetzmäßigkeit sich - wie der Name schon sagt - auf die Näherungsvorstellung stützt, die Ionen als starr-kugelige Partikeln zu betrachten, was das Elektronendichte-Diagramm (Abb. 14) für den Prototyp des ionaren Gitterverbandes bestätigt, bleibt hier noch zu überprüfen, ob es sich tatsächlich um Ionenbindung innerhalb der obigen Gruppierungen handelt. Eine Gegenüberstellung von Ionenradiensummen $\Sigma r_{K,A}$ und Nächstnachbarn-Distanzen $\bar{D}_{<6>}$ kann hierfür den Beweis liefern.

Die Distanzangaben von HANKE (s. Kap. 2.) beziehen sich auf einen besonders häufigen Erscheinungstyp dieses Mischungsbereiches, einen forsteritreicheren Olivin, was im vorliegenden Zusammenhang auch mitzuberücksichtigen ist. Die Mittelwerte für die erste und zweite Art der verzerrten oktaedrischen Sauerstoffgruppierung betragen

$$\bar{D}_{<6>_I} = 2{,}16 \text{ Å} \quad \text{bzw.} \quad \bar{D}_{<6>_{II}} = 2{,}19 \text{ Å} ;$$

die Ionenradiensummen sind demgegenüber

$$\Sigma r_{Fe}II+,_{O}II- = 2{,}14 \text{ Å} , \qquad \Sigma r_{Mg}II+,_{O}II- = 2{,}06 \text{ Å} .$$

Die Differenzen $\bar{D} - \Sigma r_{K,A}$ für die Typen I (FeO: 0,02 Å, MgO: 0,10 Å) und II (FeO: 0,05 Å, MgO: 0,13 Å) lassen erwartungsgemäß erkennen, daß Ionenkontakte hier noch nicht erreicht und die Bindungen innerhalb dieser Gruppierungen des Gitterverbandes somit rein elektrostatischer Natur sind. Die Differenzunterschiede zwischen FeO und MgO lassen jedoch gleichfalls erkennen, daß die Abstoßungskräfte im ersteren Fall höher sind als im zweiten; dies müßte sich auch im Potentialverlauf auswirken, was in Abb. 15 durch die verstärkte MORSE-Kurve (Φ) angedeutet wurde.

Eine solche Potentialkurvenabflachung müßte andererseits aber auch in der Gitterenergie nachweisbar sein. Gehen wir also zunächst dieser Frage nach! Für die ionare Gitterenergie gilt bekanntlich die Beziehung

$$\xi = \begin{cases} -c_M(z^2/D) & \text{(Anziehung)} , \\ +B/D^n & \text{(Abstoßung)} , \end{cases}$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

worin c_M den MADELUNG-Parameter kennzeichnet, der die strukturellen Gegebenheiten berücksichtigt und im vorliegenden Fall 1,747558 beträgt, z die Ionenwertigkeiten (hier $II^{\pm}$) und n den Abstoßungsexponenten (für Mg: 7, für Fe: 9). Mittels $\{d\xi/dD\}_{D=D_o}$ ergibt sich

$$B = \{D_o^{n-1}\ c_M z^2\}/n$$

und damit

$$\xi = c_M(z^2/D_o)(1 - 1/n)\ .$$

Zunächst interessiert die Bestimmung der MADELUNG-Konstante. Zu ihrer Berechnung bestehen zwei unterschiedliche Möglichkeiten: Ausgangspunkt können einerseits die Untergitter der Kationen und Anionen sein, andererseits aber auch die Elementarzelle als Ganzes. Im letzteren Falle, der einfacher ist und schneller zum Ziele führt (weshalb er hier auch allein dargestellt wird), ist der Grundgedanke der, daß das Potential einer elektrisch neutralen Teilchengruppe viel rascher abfällt als das COULOMB-Potential einzelner Ionen, das ja sehr weitreichend ist. Das Zellenpotential klingt in der Tat mit einer sehr hohen Potenz des Abstandes vom Ursprungspunkt ab; bereits aus den Beiträgen der Gitterpartner der Ausgangselementarzelle folgt, wie die nachstehende Rechnung zeigt, ein c_M-Wert, der schon 84 % des Endwertes erreicht.

Den Potentialbeiträgen der einzelnen Ionen ist je nach ihrer Position innerhalb der Elementarzelle ein entsprechendes "Gewicht" zuzuordnen: im Inneren 1, in Flächenmitten 1/2, in Kantenmitten 1/4, in Ecken 1/8. Dann folgt im vorliegenden Fall - d. h. für das Steinsalzgitter - für die Ausgangselementarzelle:

$$U_1 = \{-6\cdot\tfrac{1}{2}/1 + 12\cdot\tfrac{1}{4}/2^{1/2} - 8\cdot\tfrac{1}{8}/3^{1/2}\}\ \frac{e^2}{d/2} = -1{,}46\ \frac{e^2}{d/2} = 0{,}84\cdot 1{,}747558\ .$$

Mit diesen Ergebnissen nun zurück zu unserem Untersuchungsproblem. Die ξ-Werte, die sich auf Grund der Energiebeziehung ergeben, sind:

$$\xi = -1107{,}11 + 550{,}655 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für} \quad FeO\ ,$$

$$\xi = -1107{,}11 + 166{,}865 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für} \quad MgO\ ,$$

und nach Mitberücksichtigung der VAN-DER-WAALS-Energie und der Nullpunktenergie erhält man die Werte der Gitterenergie:

$$\xi_G = -556 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für} \quad FeO\ ,$$

$$\xi_G = -939 \text{ kcal/Mol} \quad \text{für} \quad MgO\ ,$$

wodurch der erwartete Unterschied bestätigt wird.

Wie bereits in Kap. 2. angemerkt wurde, zeigt sich dies auch im Stabilitätsverhalten des Wüstits (FeO). Die dort vermerkten anomalen Sauerstoff-Gewichtsanteile verweisen darauf, daß bereits bei relativ niedrigen Temperaturwerten eine Tendenz zur Fe-Keimbildung bestehen muß:

$$4\ FeO \longrightarrow Fe_3O_4 + \text{Fe-Keim}\ .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die Keimbildungsenergie ξ_K folgt aus der freien Energie ξ_F mit ihren beiden Anteilen für die Grenzfläche ξ_f und das Volumen ξ_v:

$$\delta\xi_F = \xi_f a^2 - \xi_v a^3 ,$$

$$\frac{d(\xi_F)}{da} = 2\xi_f a - 3\xi_v a^2 = 0: \rightarrow a_o = 2\xi_f/3\xi_v ,$$

$$\xi_K = 4\xi_f^2/27\xi_v^3 .$$

Die Keimanzahl hängt darüber hinaus auch noch von der Anregungsenergie ξ_A ab:

$$N_K = k \exp[-\{\xi_K + \xi_A\}/T] .$$

Ihr Maximum wird bei $T = 400$ °C erreicht.

Weitere Kontrollmöglichkeiten bieten die Bildungswärmewerte, die durch Integration von $\partial(\Delta H)/\partial T = \Delta c_p$ (c_p: spezifische Wärme bei konstantem Druck) zu gewinnen sind; hierbei ergibt sich:

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

und hieraus im einzelnen:

für $Fe + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow FeO$:

$$\Delta H_I = -65{,}6 + 0{,}631 \cdot 10^{-3}T + 0{,}00055 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ kcal/Mol} ,$$

$$\Delta H_I(T: 2000\ °K) = -62{,}14 \text{ kcal/Mol} ;$$

für $Mg + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MgO$:

$$\Delta H_I(T: 2000\ °K) = -143{,}3 \text{ kcal/Mol} ;$$

für $Si + O_2 \rightarrow SiO_2$:

$$\Delta H_{II} = -221{,}9 + 8{,}79 \cdot 10^{-3}T + 0{,}00026 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ kcal/Mol} ,$$

$$\Delta H_{II}(T: 2000\ °K) = -205{,}4 \text{ kcal/Mol} ;$$

für $2\ FeO + SiO_2 \rightarrow Fe_2SiO_4$:

$$\Delta H_{III} = -343{,}0 - 2{,}45 \cdot 10^{-3}T + 0{,}00176 \cdot 10^{-3}T^2 \text{ kcal/Mol} ,$$

$$\Delta H_{III}(T: 2000\ °K) = -340{,}9 \text{ kcal/Mol} ;$$

für $2\ MgO + SiO_2 \rightarrow Mg_2SiO_4$:

$$\Delta H_{III}(T: 2000\ °K) = -508{,}2 \text{ kcal/Mol} .$$

Außer den bisher bestimmten Werten der Gitterenergie und der Bildungswärme sind auch die Daten der Ionisierung und der Elektronenaffinität bekannt; darüber hinaus ist die Sublimationswärme aus der Gitterenergie ableitbar:

$$\xi_{Sublimation} = \xi_G\{1 - 1/c_M^{n/(n-1)}\} ,$$

wobei die Ionendistanz im Molekül größer ist als im Gitterverband:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

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

Als weitere thermodynamische Größe kann nunmehr die Dissoziationswärme bestimmt werden, und zwar anhand des thermochemischen Kreisprozesses entsprechend dem Zusammenhang

Gitterenergie = Bildungswärme + Sublimationswärme + Ionisierungsenergie - - Elektronenaffinität + Dissoziationswärme .

Auf diesem Wege ergibt sich für MgO:

-939 kcal/Mol = -143 kcal/Mol - 447 - 338 + 92 - 103 kcal/Mol.

Zur Kontrolle läßt sich dieser letztere Wert - die Dissoziationsenergie - auch aus der MORSE-Kurve direkt ableiten, wie die nachstehende Rechnung anhand der Abb. 16 zeigt:

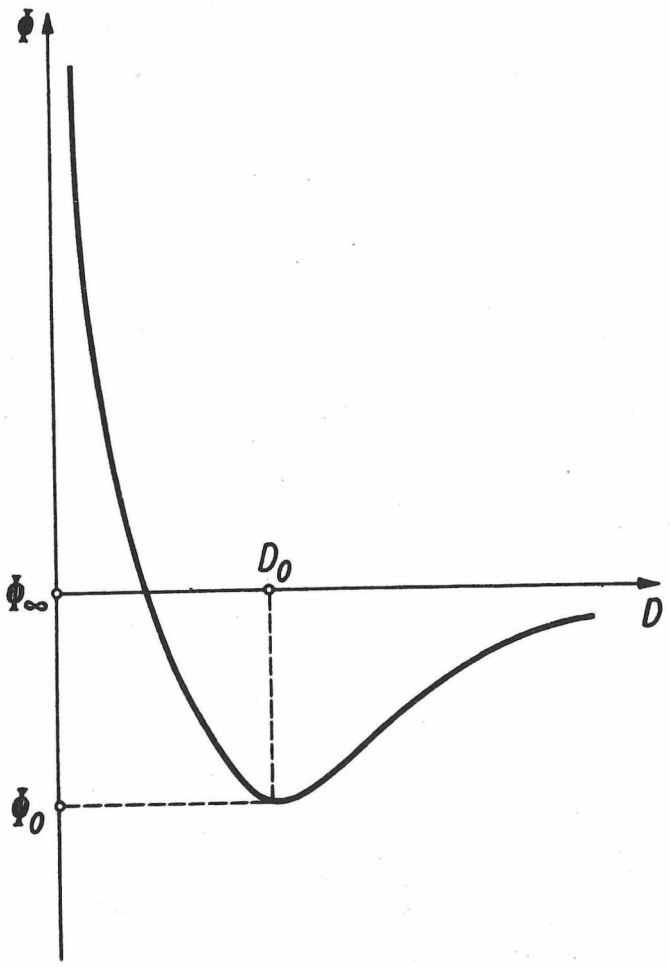


Abb. 16. MORSE-Kurve

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

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

$$\Phi_{D\approx D_o} \approx \{\Phi_\infty - \Phi_o\}\, a^2[D-D_o]^2 + \cdots + \Phi_o ,$$

$$c = 2a^2\{\Phi_\infty - \Phi_o\}$$

(a bestimmbar aus der Anpassung an die MORSE-Kurve);

$$\frac{c}{m/2} = \omega^2 = 4a^2\{\Phi_\infty - \Phi_o\}/m ;$$

$$\omega = 2a\sqrt{\{\Phi_\infty - \Phi_o\}/m}$$

(Kreisfrequenz der Molekül-Schwingungsenergie ($\nu + 1/2$));

Dissoziationsenergie = Bindungsenergie − $\omega/2$

= −5,0 eV + 0,5 eV

= −115 kcal/Mol + 11,5 kcal/Mol

= −103,5 kcal/Mol.

Zusammenfassend lassen sich aus den vorstehenden Untersuchungen an der Inselsilikatphase des Olivins die folgenden Feststellungen treffen:

1. Die unter Normalbedingung bei der Fayalit-Komponente wirksamen stärkeren Abstoßungskräfte im Gitterverband unterstützen die weitende Tendenz steigender Temperaturen und erniedrigen so den Schmelzpunkt.
2. Mit wachsendem Druck sollte hier – auf der fayalitreichen Seite des Olivin-Mischungsbereiches – zuerst der Ionenkontakt im Gitterverband erreicht und damit der (bereits erwähnte) Übergang in die Spinell-Hochdruckphase ausgelöst werden.

Genau das aber bestätigen die Ergebnisse der experimentellen Hochdruckuntersuchungen, auf die im nächsten Abschnitt noch im einzelnen einzugehen sein wird.

Soweit vorerst auch die Ausführungen zur Verdeutlichung der Besonderheiten der ionaren Bindungen im Gitterverband, auf die naturgemäß in den späteren Kapiteln häufig zurückgegriffen werden muß.

3.2. Kovalente Bindungen

Ein zweiter Typ gitterinterner Bindungen läßt sich am besten erkennen an den Grundstoffen Kohlenstoff (C) und Silizium (Si), wobei anhand ihrer vollständig erfaßten (zahlreichen) Verbindungen und deren stereochemischer Details die Entstehungsursachen und Entwicklungsstufen eindeutig bestimmbar sind. Wie Abb. 12a zu entnehmen ist, besitzen beide (homologen) Elemente eine atomare Elektronenkonfiguration s^2p^2 oder ausführlicher $s^2p_x^1p_y^1$, um die axial orientierten Elektronenaufenthaltsbereiche der Quantenzustände p zu verdeutlichen – im Gegensatz zu den kugelschalenförmigen (und damit ungerichteten) des s-Zustandes.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

C und Si sollten auf Grund ihrer zwei ungepaarten p-Elektronenzustände chemisch zweiwertig reagieren, was jedoch im Widerspruch zur Wirklichkeit steht. Im Gegenteil, ihre nachgewiesene Vierwertigkeit läßt sich allein in zwei aufeinanderfolgenden Schritten erreichen, die Abb. 17 veranschaulicht. Die erste Vorbedingung hierfür ist ein anregungsbedingter Übergang eines der beiden s-Elektronen in den dritten der (höheren) p-Quantenzustände, der noch unbesetzt ist (p_z^1).

Das allein genügt aber noch nicht, weil dadurch zwar eine Vierwertigkeit resultiert, aber eine ungleichartige, in den drei Achsrichtungen orientierte, und eine ungerichtete. Die Stereochemie hat aber eindeutig völlig symmetrische Verbindungsstrukturen nachgewiesen, wofür naturgemäß vier gleichwertige Zustände als notwendige Voraussetzung zu fordern sind. Dies wiederum ist nur durch Vermischung erreichbar, und zwar der sp^3-Zustände in der in Abb. 17 wiedergegebenen Weise. Die für diese beiden Schritte zu gewährleistende Energiebilanz ist gleichfalls dort angegeben.

Die Elektronenaufenthaltsbereiche der so entstehenden Hybridzustände sind, wie die quantentheoretischen Berechnungen zeigen, wegen der gemeinsamen s- und p-Elektronenbeteiligung (1.) tetraedrisch orientiert und (2.) asymmetrisch, also in dieser Richtung zum Bindungspartner hin verlagert, wodurch sich die Möglichkeit zu Überlappungen mit dessen E-Aufenthaltsbereichen ergibt. Dadurch wird eines der Kriterien dieser zweiten (kovalenten) Bindungsart, nämlich die gegenseitige partielle Durchdringung der Elektronenhüllen, erreichbar. Um jedoch eine solche kovalente Bindung entstehen zu lassen, muß als weitere Vorbedingung beim Bindungspartner ein entsprechender freier Quantenzustand verfügbar sein.

Bei gleichen Bindungspartnern (C—C), (Si—Si) ist letztere Bedingung nach den vorstehenden Ausführungen natürlich erfüllt und somit auch im Diamant- und Siliziumgitter; aber auch in Verbindungen mit Sauerstoff - z. B. im Quarz - ist diese Voraussetzung gewährleistet, nur ist hier die Überlappung geringer, weil die Asymmetrie der Elektronenaufenthaltsbereiche lediglich bei dem einen Partner (Si) auftritt.

Die so von den experimentell bestätigten stereochemischen Fakten ausgehende "Rückwärtseingrenzung" der Entstehungsbedingungen kovalenter Bindungen läßt sich in ihren Auswirkungen leicht überprüfen mit Hilfe der bereits erläuterten FOURIER-Synthese, d.h. durch Berechnung des Elektronendichteverlaufs im Gitterverband. Die Ergebnisse solcher Berechnungen präsentieren die Abb. 18a und 18b.

Es zeigt sich auf diesem Wege, daß die Elektronen hier nicht wie im Ionengitter bei den benachbarten Partikeln lokalisiert, sondern auf Grund der Überlappung auch zwischen den Partnern präsent sind, wenn auch mit verminderter Dichte.

So ergibt sich eine stabile Gittersituation, die darüber hinaus steigendem Druckeinfluß besser angepaßt ist als der Ionengitterverband, weil hier das Abstoßungspotential entfällt und Verringerungen der Nächstnachbarn-Distanz nur die Überlappung verstärken. Man muß schon aus diesem Grunde erwarten, daß unter dem wachsenden Druck des planetaren Inneren diese Kovalenz, wo immer ihre Vorbedingungen erfüllbar sind, erzwungen werden wird. Bevor jedoch hierauf anhand praktischer Fälle eingegangen wird, hier zunächst noch weitere Möglichkeiten modifizierter kovalenter Bindungen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

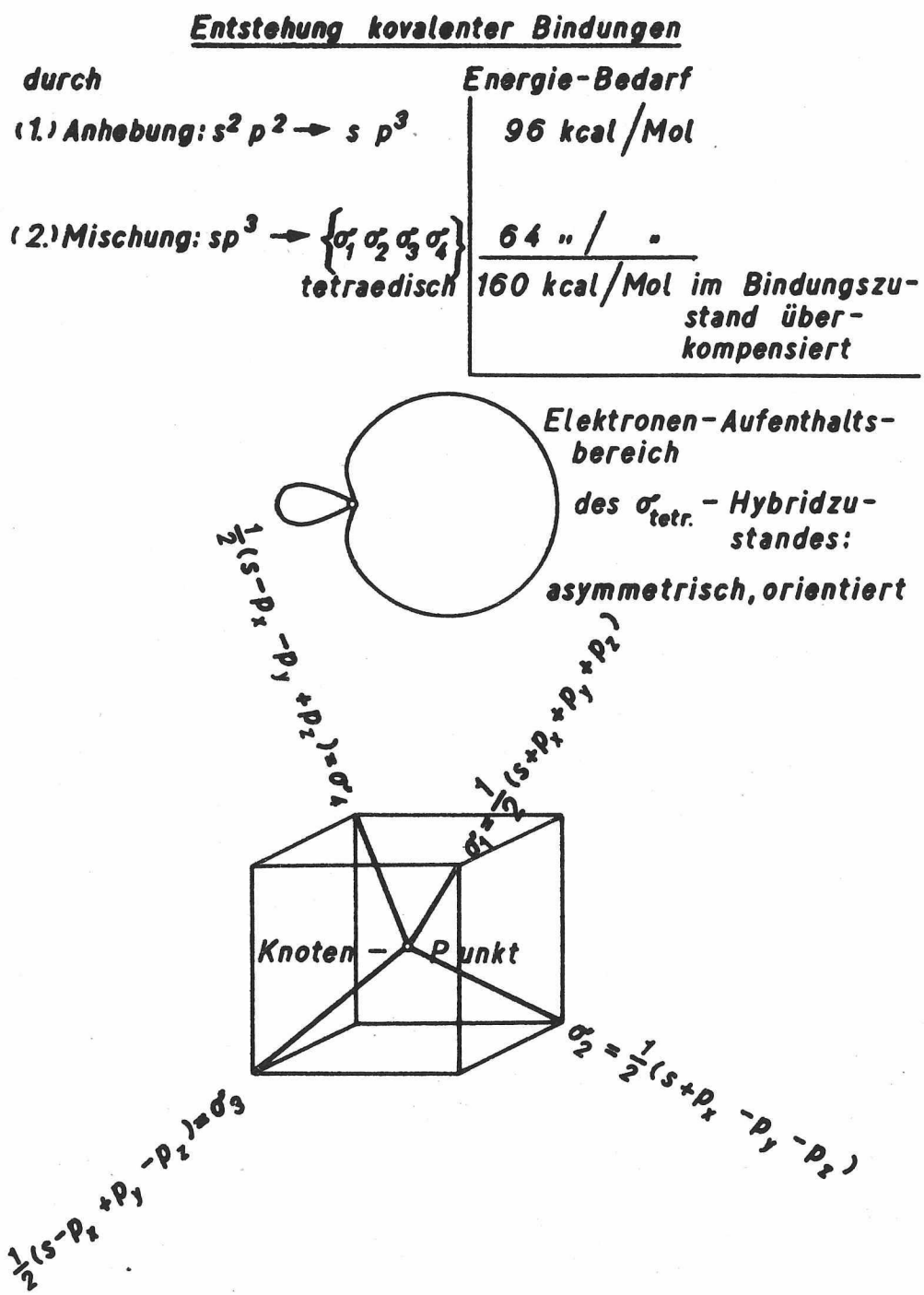


Abb. 17. Entstehung kovalenter Bindungen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

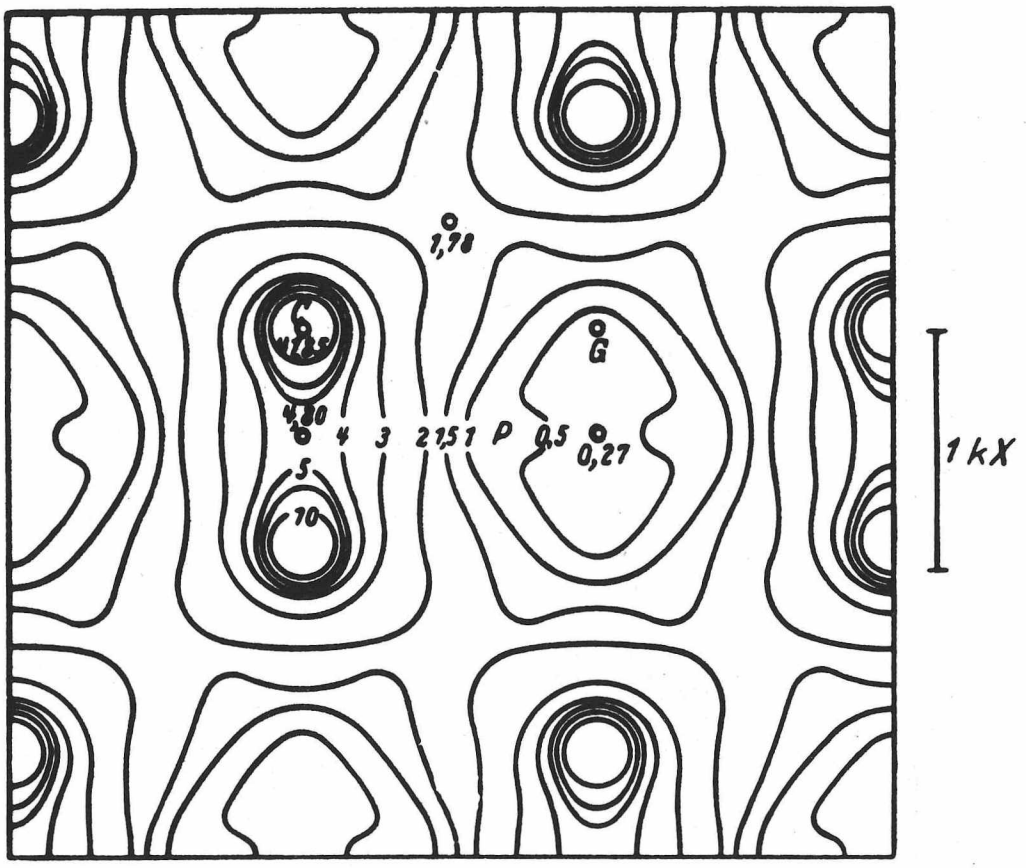


Abb. 18a. ϱ_e im Diamantgitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

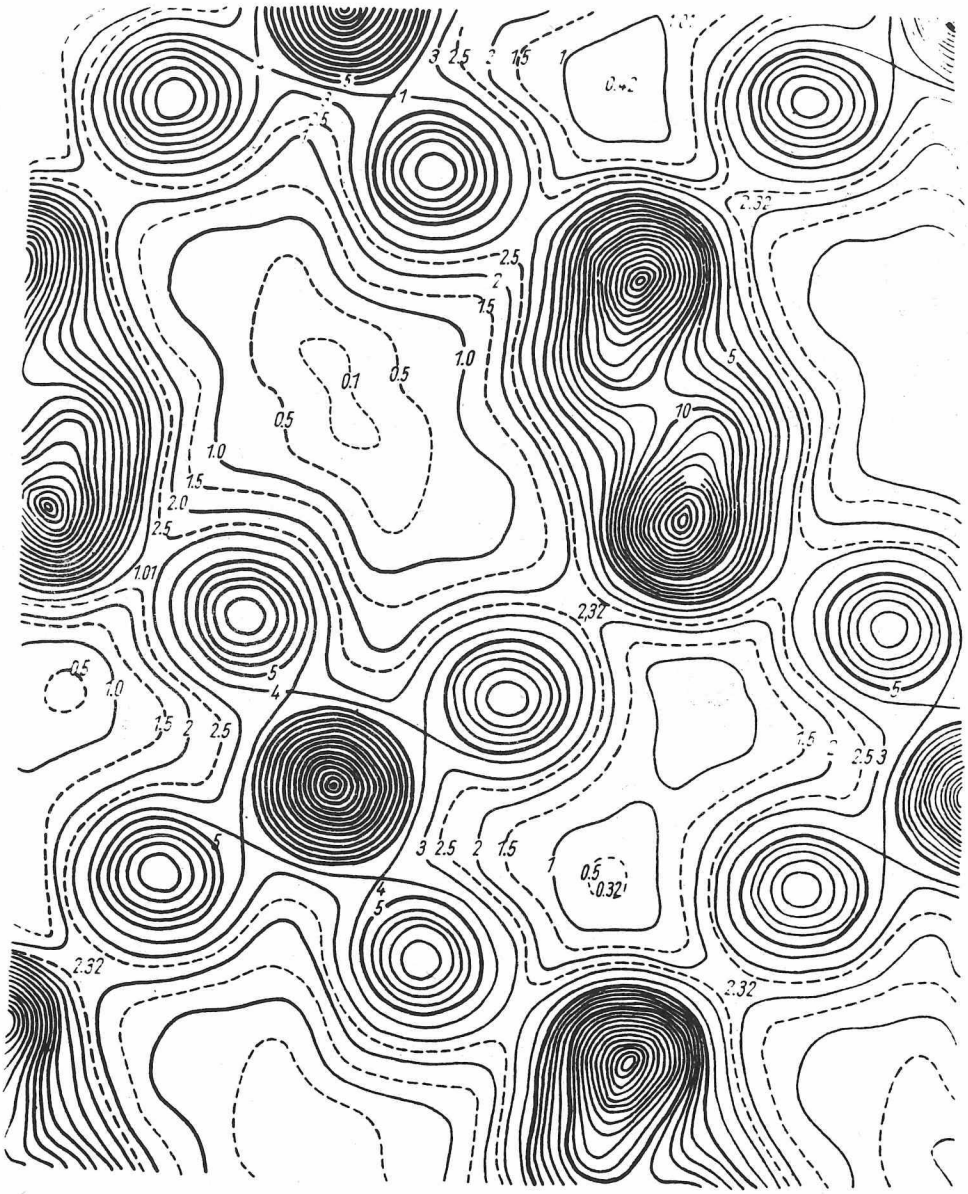


Abb. 18b. ϱ_e im Quarzgitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Wie ohne weiteres evident ist, kann nach dem ersten Schritt - der Anhebung - eine Mischung nicht allein in der eben dargestellten Weise erfolgen. Abb. 19a und b verdeutlichen zwei weitere Fälle, bei denen die Mischung nur partiell erfolgt. Dadurch ergibt sich naturgemäß ein abgewandelter Hybridzustand mit zwar verwandter Asymmetrie, aber anderer Orientierung. Die in Abb. 19a dargestellte Situation entspricht beispielsweise etwa der in Feldspaten, bei denen im allgemeinen ein Teil des Siliziums durch Aluminium substituiert ist, wodurch die kovalenten Bindungen in diesen Vierergruppen zwangsläufig entfallen.

Ergänzend ist zu den Darstellungen in Abb. 17 und 19a, b zu bemerken: Wegen der Linearität der SCHRÖDINGER-Gleichung sind Linearkombinationen der Eigenfunktionen reguläre Lösungen des Eigenwertproblems. Die Lösung dieser Differentialgleichung läßt eine multiplikative Konstante offen, die durch die Normierungsgleichung zu bestimmen bleibt. Die Faktoren der Linearkombinationen

$$\Psi = c_o\Psi_o + c_1\Psi_1 + \cdots + c_k\Psi_k$$

müssen der Normierungsbedingung $\Sigma c_k^2 = 1$ genügen; mithin gilt für

$$k = 2: \quad (1/\sqrt{2})^2 + (1/\sqrt{2})^2 = 1 ,$$

$$k = 3: \quad (1/\sqrt{3})^2 + (1/\sqrt{3})^2 + (1/\sqrt{3})^2 = 1 ,$$

$$k = 4: \quad (1/2)^2 + (1/2)^2 + (1/2)^2 + (1/2)^2 = 1 ,$$

$$k = 6: \quad (2/\sqrt{6})^2 + (1/\sqrt{6})^2 + (1/\sqrt{6})^2 = 1 = (\sqrt{2/3})^2 + (1/\sqrt{6})^2 + (1/\sqrt{6})^2$$

Weitere Möglichkeiten der Normierung der Linearkombinationsfaktoren für $k = 6$ bei oktaedrischer Orientierung (auf die noch einzugehen sein wird) sind:

$$(1/6)^2 + (1/2)^2 + (1/12)^2 + (1/2)^2 = 1 = (1/6)^2 + (1/2)^2 + (2/12)^2 .$$

Die Normierungsgleichung schließlich für die Elektronen-Eigenfunktionen lautet bekanntlich

$$\int \Psi\Psi^* \, dV = \int |\Psi|^2 \, dV = 1 ,$$

was bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeit, das Elektron anzutreffen, gleich 1, mithin also sicher sein muß.

Speziell zu Abb. 19a ist zu sagen, daß das Gleichungssystem der Linearkombinationen der trigonalen Symmetrie lautet:

$$\sigma_1' = \frac{1}{\sqrt{3}}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) , \qquad \sigma_2' = \frac{1}{\sqrt{6}}(2\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3) , \qquad \sigma_3' = \frac{1}{\sqrt{2}}(\sigma_2 - \sigma_3)$$

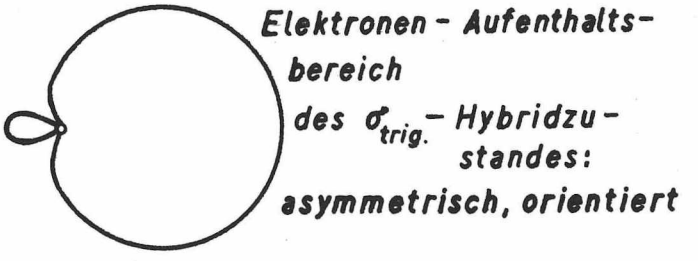
Da die Determinante ihrer Matrix $\alpha \neq 0$ ist:

$$\Delta = \begin{vmatrix} \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ \frac{2}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} & -\frac{1}{\sqrt{6}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{3}}\left[\frac{2}{\sqrt{6}\,\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{6}\,\sqrt{2}} + \frac{2}{\sqrt{6}\,\sqrt{2}}\right] = \frac{6}{\sqrt{36}} = 1 ,$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

(1.) Anhebung: $s^2p^2 \rightarrow sp^3$

(2.) Mischung: $sp^3 \rightarrow \underbrace{\{\sigma_1\sigma_2\sigma_3\}}_{\text{trigonal}} + p_{(z)}$



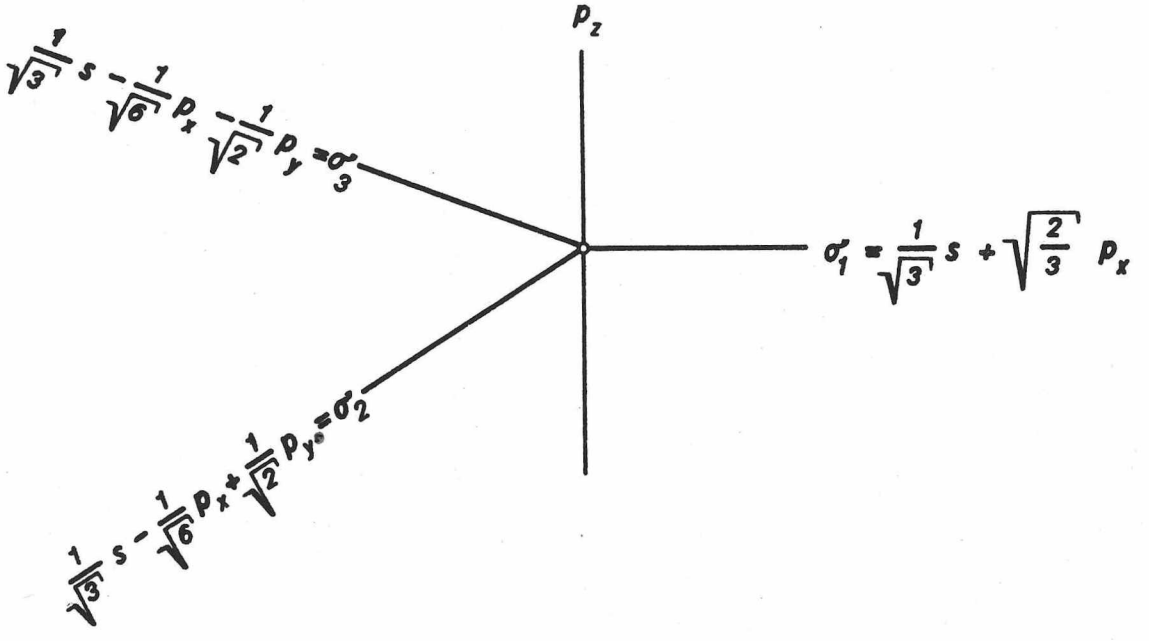


Abb. 19a. Weitere Möglichkeiten kovalenter Bindungen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

(1.) Anhebung: $s^2p^2 \rightarrow sp^3$

(2.) Mischung: $sp^3 \rightarrow \underbrace{\left\{\sigma_1\ \sigma_2\right\}}_{\text{linear}} + p_{(z)} \quad + p_{(y)}$

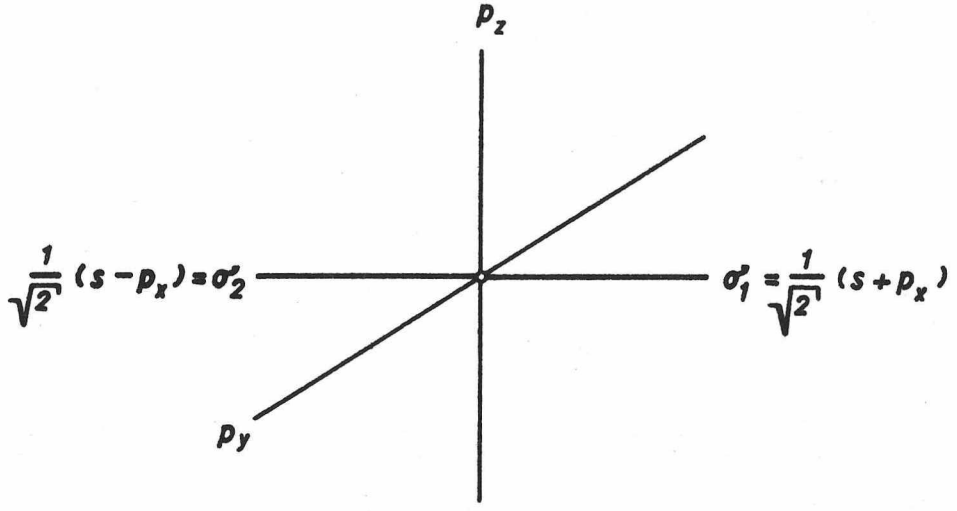


Abb. 19b. Weitere Möglichkeiten kovalenter Bindungen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

ist das Gleichungssystem nach den ungestrichenen σ auflösbar - unter Verwendung der Elemente ihrer reziproken Matrix $\underline{\alpha}^{-1}$, wobei gilt: $\underline{\alpha}\,\underline{\alpha}^{-1} = \underline{1}$ = Einheitsmatrix:

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 2/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{6} \\ 0 & 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{3} & 2/\sqrt{6} & 0 \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & 1\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{3} & -1/\sqrt{6} & -1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} = \underline{1}\,.$$

Daraus folgt:

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1' + \frac{2}{\sqrt{6}}\sigma_2'\,, \quad \sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1' - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_2' + \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_3'\,,$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\sigma_1' - \frac{1}{\sqrt{6}}\sigma_2' - \frac{1}{\sqrt{2}}\sigma_3'\,.$$

Die Ausführungen über die Stabilität kovalent gebundener Gitterverbände haben naturgemäß eine überwiegend ungestörte Grundsituation zur Voraussetzung; für die generell partiellgestörten (Al-substituierten) Feldspäte gelten sie dagegen nicht.

Analog zu den Verhältnissen in Vierergruppen des Gitterverbandes können kovalente Bindungen auch in der Koordination <6> entstehen, nur setzen die sechs (oktaedrischen) Richtungen zu den nächsten Gitternachbarn eine andere Hybridisierung voraus. Gegenüber den bei der (erläuterten) tetraedrischen Koordinierung beteiligten vier elektronischen Quantenzuständen s, p_x, p_y, p_z müssen hier sechs (also zwei weitere) verfügbar sein, was auf Grund ihrer nicht voll besetzten 3d-Zustände nur bei den Übergangsmetallen möglich ist.

Mit Hilfe des Variationsprinzips - also aus der Forderung minimaler Gesamtenergie - läßt sich bestimmen, daß das System der Linearkombinationen für die oktaedrische Symmetrie die nachstehende Form annimmt:

$$\sigma_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_I + \frac{1}{2}d_{II}\,,$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_I - \frac{1}{2}d_{II}\,,$$

$$\sigma_3 = \frac{1}{\sqrt{6}}s + \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{2}{\sqrt{12}}d_I\,,$$

$$\sigma_4 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_x - \frac{1}{\sqrt{12}}d_I + \frac{1}{2}d_{II}\,,$$

$$\sigma_5 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_y - \frac{1}{\sqrt{12}}d_I - \frac{1}{2}d_{II}\,,$$

$$\sigma_6 = \frac{1}{\sqrt{6}}s - \frac{1}{\sqrt{2}}p_z + \frac{2}{\sqrt{12}}d_I\,.$$

Hier sind also die analog asymmetrischen Elektronenaufenthaltsbereiche direkt auf die nächsten Gitternachbarn der Koordination <6> gerichtet, wodurch natürlich auch hier Überlappungen ermöglicht werden.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Untersuchen wir also anhand dieser ergänzenden Einsicht die Verhältnisse beim Olivin, und zwar vor der Auslösung des hochdruckbedingten Phasenübergangs in die Spinellsymmetrie: Die eben abgeleitete Bedingung der Beteiligung von Übergangsmetallen ist auf der fayalitreichen Seite des Mischungsbereiches zumindest erfüllt. Als weiterer Schritt ist zu überprüfen, ob die Verdichtung des Gitterverbandes beim Phasenübergang so intensiv ist, daß der Ionenkontakt erreicht wird.

Löst man die (in Abschnitt 2.2. angegebene) Beziehung für die Lückenradien nach a_o auf - mit dem Minimalwert (0,375) für den Sauerstoffparameter der Spinellsymmetrie - und setzt wegen der Forsterit-Beteiligung unter Berücksichtigung der besonders umfangreichen Untersuchungsergebnisse dieses Strukturtyps*) die verminderten Lückenradienwerte $r_A = 0{,}48$ Å und $r_B = 0{,}75$ Å ein, so folgt für die minimale Gitterkonstante ($a_{o\ min}$) im ionaren Spinellgitter gemäß $a_o = \{r_B + r_A/\sqrt{3} + 1{,}577\ r_O\}/u$ $a_{o\ min} = 8{,}3$ Å. Demgegenüber betragen die von RINGWOOD experimentell bestimmten Gitterkonstanten der Spinell-Hochdruckphase des Olivins für reinen Fayalit $a_o = 8{,}23$ Å und für 70 Mol-% Forsterit $a_{o\ min} = 8{,}11$ Å. Die Spinell-Hochdruckphase des Olivins kann daher nicht ionar gebunden sein.

Andererseits müßten allerdings bei Kovalenz zwei 3d-Quantenzustände unbesetzt sein, wie bei der Darstellung der Vorbedingungen zur Entstehung kovalenter Bindungen bereits erwähnt wurde. Dies wird in Kap. 4. im dortigen Zusammenhang noch zu überprüfen sein.

Im übrigen ist auch aus einem weiteren Grunde Kovalenz zu erwarten: Wie experimentelle Hochdruckuntersuchungen von AKIMOTO u. a. nachgewiesen haben, erhöht sich die elektrische Leitfähigkeit beim Phasenübergang Olivin $\longrightarrow$ Spinell sprunghaft um zwei Größenordnungen. Ausgelöst wird dieser Effekt durch die nach den Gesetzmäßigkeiten der Thermodynamik bei Verdichtung frei werdende Wärme; auffällig dagegen ist die Höhe des Sprunges, die nur durch Eigenhalbleitung erreichbar ist, d. h. im steilen Ast der gebrochenen Halbleitercharakteristik. Diese Eigenhalbleitung ist aber ein typisches Merkmal kovalent gebundener Materie.

Abgesehen davon, daß dieser Untersuchungsfall besonders instruktiv ist, wird er im vorgegebenen Rahmen dieser Arbeit besonders wichtig, da - wie bereits erwähnt - der Olivin einen Hauptbestandteil des oberen Mantelbereichs bildet und sein Phasenübergang, abweichend von anderen druckbedingten Strukturumwandlungen, von einem Wechsel im Bindungstyp begleitet ist. Man muß daher erwarten, daß die großräumige (sprunghafte) Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit nicht ohne Auswirkungen auf die thermische Entwicklung des terrestrischen Festkörpers blieb.

Die Bindungssituation in den B-Lagen der Spinell-Hochdruckphase des Olivins, zusammen mit den Besonderheiten dieses d^2sp^3-Hybrid-Zustandes, kennzeichnet Abb. 20.

---

*) VERWEY 1951, ROMEIJN 1953, GORTER 1954, NICHOLLS 1955, GOODENOUGH u. LOEB 1955, LOTGERING 1956, McCLURE 1957, BALTZER u. WHITE 1958, EDWARDS 1959, JACOBS 1960, MORUZZI 1961, LÖFFLER 1962, FRÖLICH u. STILLER 1964

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

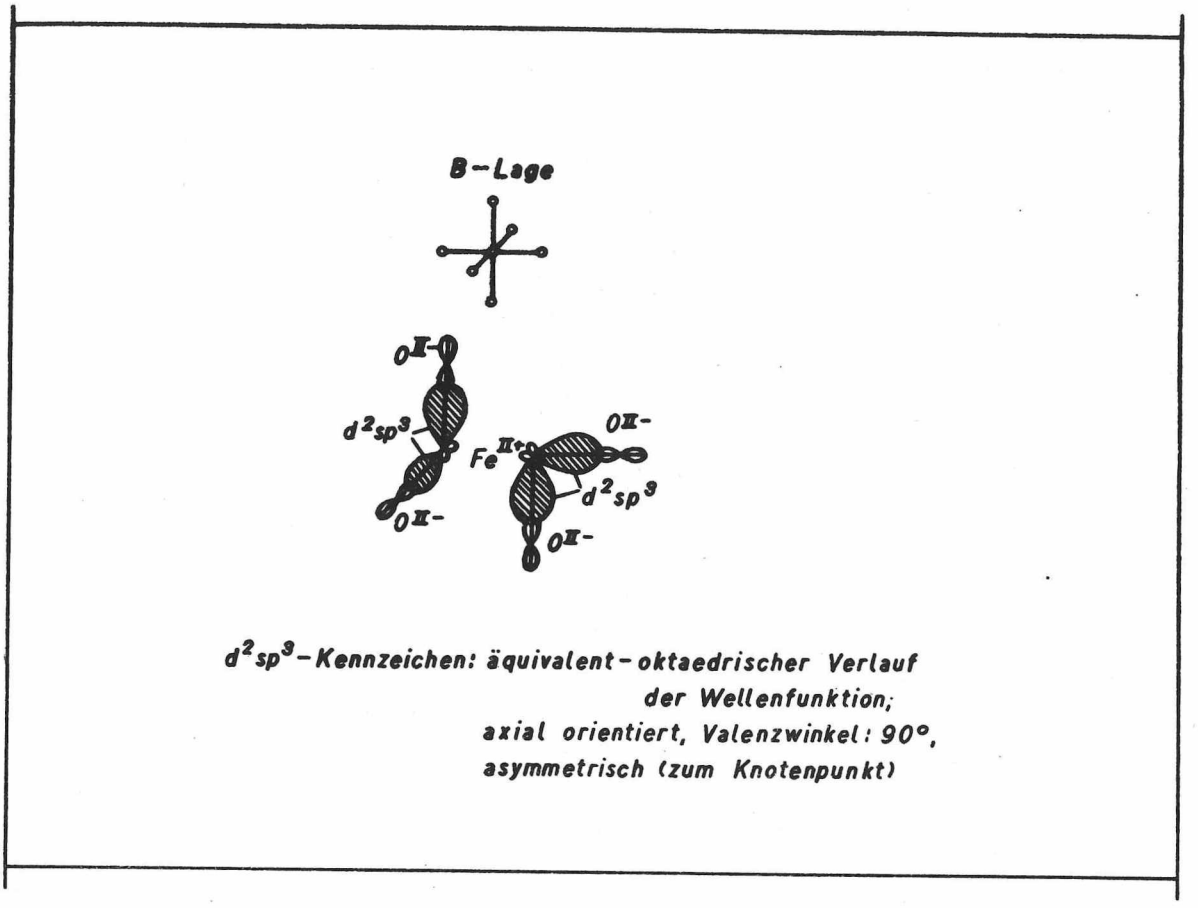


Abb. 20. Bindungssituation in <6>-Koordination

Außer den bisher untersuchten verschiedenen Arten der sog. σ-Bindungen der Kovalenz, deren Merkmal nur jeweils e i n f a c h e Überlappungen der Elektronenaufenthaltsbereiche benachbarter Gitterpartner bilden, sind im Hochdruckzustand der planetaren Materie auch sog. π-Bindungen mit D o p p e l überlappungen beteiligt, und zwar speziell bei den Eisensulfiden, die ja auf Grund der ermittelten Häufigkeitszahlen in geringen Anteilen existent sind.

Geht man zunächst von dem anionaren Zustand des Schwefels aus, wie er unter Normalbedingungen vorliegt, so ist seine Gesamtelektronenkonfiguration in folgender Weise zu kennzeichnen:

$$S^{(II-)}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^{4(6)}\ .$$

Mit anderen Worten: Der nächsthöhere Quantenzustand 3d ist hier im Gegensatz zum kationaren Eisen noch unbesetzt:

$$Fe^{(II+)}: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^6\ (4s^2_{\rightarrow})\ .$$

Bei einer druckbedingten Verringerung der Nächstnachbarn-Distanz im Gitterverband tritt notwendigerweise eine Überlappung der 3d-Elektronenaufenthaltsbereiche ein, die hier (infolge der Orientierung) eine D o p p e l überlappung ist, wie es Abb. 21 verdeutlicht. Hierauf wird in Kap. 4. noch einmal zurückzukommen sein.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

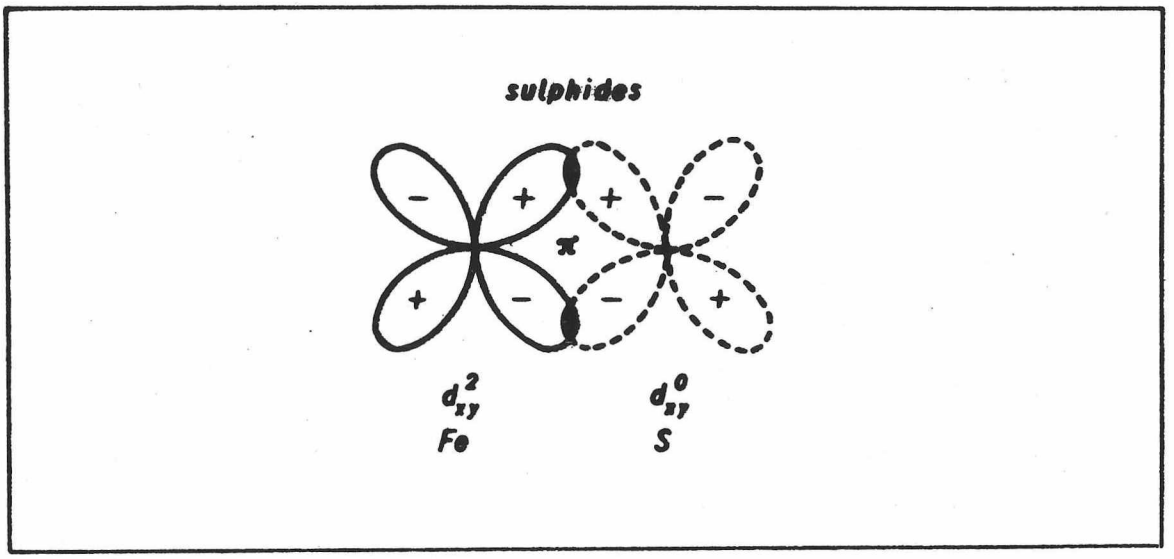


Abb. 21. π-Bindungen

3.3. "Metallische" Bindungen

Die Anführungsstriche sollen verdeutlichen, daß in dem der Arbeit vorgegebenen Rahmen nicht sosehr die reinen Metalle interessieren als vielmehr der Zustand "metallisierter" Oxide. Eine solche "Metallisierung" ist ja unter den extremen Druckbedingungen des planetaren Inneren möglich, wie das Diagramm experimenteller Untersuchungen im Mbar-Bereich (Abb. 22) ausweist.

Der hier herausgegriffene Fall ist insofern besonders instruktiv, als Nickeloxid unter Normaldruck praktisch Isolatorcharakter besitzt. Weitere "Metallisierungen" wurden zuvor an α-Fe_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 experimentell nachgewiesen. Da es sich hierbei ausschließlich um Oxide der Übergangsmetalle handelt, muß auch bei dem hier besonders interessierenden FeO ein solcher hochdruckbedingter Prozeß erwartet werden. Die Ausführungen in Abschnitt 2.2. zu den Oxid-Strukturen - dem NaCl- und dem CsCl-Gitter - lassen den Ablauf solcher Verdichtungsvorgänge in den Grundzügen erkennen. Sie sollen hier entsprechend weitergeführt werden.

Wie in Kap. 5. im einzelnen zu belegen sein wird, führen die komplex angelegten - und damit in verschiedenen voneinander unabhängigen Richtungen durchgeführten - Untersuchungen übereinstimmend zu dem Schluß, daß an der terrestrischen Mantelbasis eine Oxidregion existiert, die druckbedingt aus den Silikaten des oberen Mantelbereichs entstand. Hinzu kommt, daß diese Oxidphase kovalent gebunden sein muß, da Verdichtungen in dem durch den dortigen Druck bewirkten Ausmaß in ionaren Gittern zufolge des Abstoßungspotentials nicht realisierbar sind und überdies der Übergang in den kovalent gebundenen Zustand in der Koordination <6> bei Übergangsmetalloxiden zwanglos erfolgen kann, wie die Ausführungen in Abschnitt 3.2. nachwiesen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

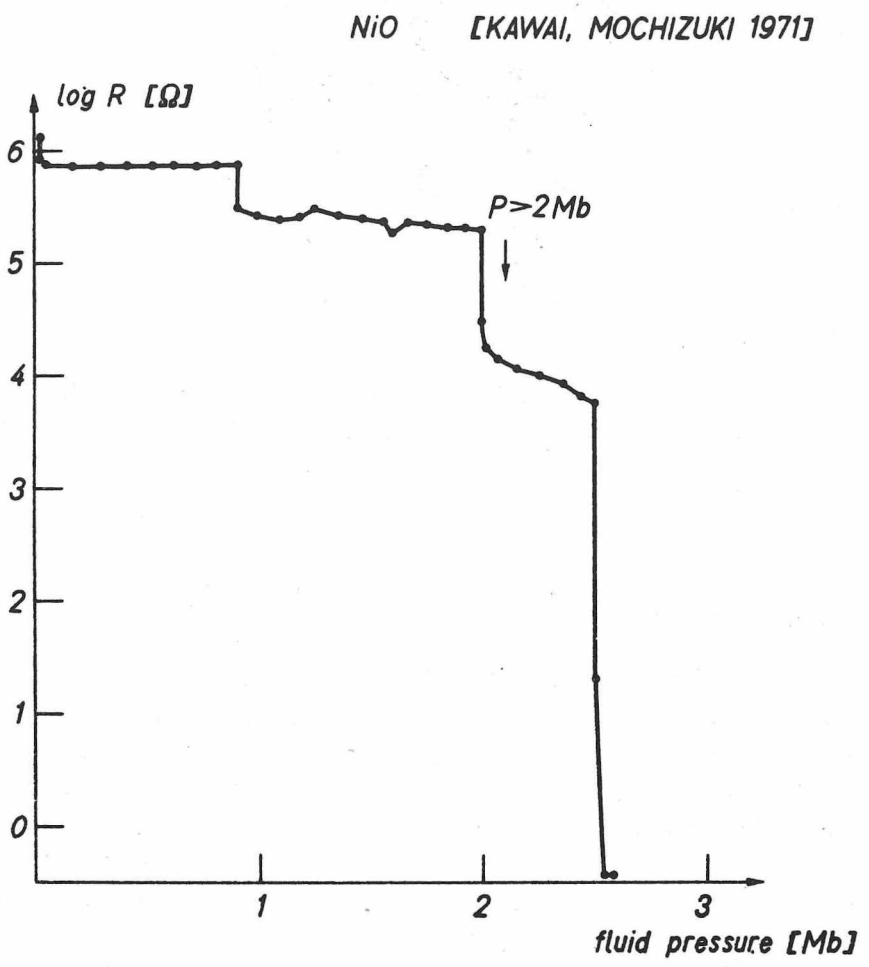


Abb. 22. NiO unter Hochdruckeinwirkung

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Bei der hochdruckbedingten Kontraktion dieser oxidischen Materie an der terrestrischen Mantelbasis wird - als erste Auswirkung - durch die begleitende Querdilatation die Richtung zu den nächsten Gitternachbarn allmählich, aber fortschreitend verändert; im NaCl-Typ-Gitterverband beträgt sie 90° entsprechend der Orientierung der kovalenten d^2sp^3-Hybridzustände in der Koordination <6>; im Verdichtungsverlauf verändert sich dieser Richtungswinkel, wie in Kap. 2. gezeigt wurde, auf 70,5°. Das bedeutet einen allmählichen Abbau der kovalenten Bindungen beim Übergang zur Koordination <8> im CsCl-Typ-Gitter. Da nun entsprechend angepaßte (d. h. richtig orientierte) Hybridzustände für 8 Elektronen nicht mehr realisierbar sind*), entfällt in dieser Übergangsphase die Kovalenz vollständig. Dies verdeutlicht das Diagramm bei statischem Hochdruck auch eindeutig: Die Schwächung der Kovalenz beginnt bei 1 Mbar, während der vollständige Ausfall bei 2 Mbar erfolgt. Die allein verbleibende Möglichkeit zur "metallischen" Bindung führt dann zu dem rapiden Abfall des elektrischen Widerstandes um 5 Größenordnungen.

Da der terrestrische Kernbereich nach den übereinstimmenden Ergebnissen der komplexen Erkundungsmethoden eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen muß, darüber hinaus an der Kern-Mantel-Grenze ein sprunghafter Anstieg einer solchen zu fordern ist, stehen diese experimentellen Ergebnisse der Kontrolluntersuchungen unter statischem Hochdruck im vollen Einklang mit dem bisher erzielten Gesamtbefund, der ja eine zusätzliche Möglichkeit der Überprüfung bietet.

---

*) d^4sp^3: dodekaedrisch ausgerichtet, d^5p^3: antiprismatisch ausgerichtet, d^4sp^3: flächenzentriert prismatisch orientiert.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

4. Kristallfeld-Auswirkungen: Umbesetzung der Quantenzustände der Koordinationszentren

Nach der q u a n t e n t h e o r e t i s c h e n Nomenklatur kennzeichnen die Quantenzahlen den Zustand des Elektrons:

n l m		n l m	
1 0 0	1 $s\sigma$	3 1 0	3 $p_z\sigma$
2 0 0	2 $s\sigma$	3 1 1	3 $p_{y,x}\pi$
2 1 0	2 $p_z\sigma$	3 2 0	3 $d_{II_1}\sigma$
2 1 1	2 $p_{y,x}\pi$	3 2 1	3 $d_{III_{1,2}}\pi$
3 0 0	3 $s\sigma$	3 2 2	3 $d_{II_2,III_3}\delta$

Im vorgegebenen Zusammenhang interessieren insbesondere die noch nicht vollbesetzten 3d-Elektronenzustände, deren Orientierung im Verhältnis zu den Positionen ihrer nächsten Gitternachbarn Abb. 23 wiedergibt. Es handelt sich somit um Zustände, wie sie - in unvollständiger Besetzung - nur bei den Übergangsmetallen vorkommen.

Nach der s p e k t r o s k o p i s c h e n Nomenklatur kennzeichnet M_{L_J} den jeweiligen Grundterm, $M = 2\Sigma s + 1$ die Multiplizität (die um 1 erhöhte Anzahl der Elektronen mit unabgesättigtem Spin), $J = L + S$ die resultierende Gesamt-Drehimpuls-Quantenzahl, $L = \Sigma l$ die resultierende Bahn-Drehimpuls-Quantenzahl, $S = \Sigma s$ die resultierende Spin-Drehimpuls-Quantenzahl; daraus folgt

für	$\Sigma s = 0$:	$M = 1$,	der Singulett-Zustand,
für	$\Sigma s = 1/2$:	$M = 2$,	der Dublett-Zustand,
für	$\Sigma s = 1$:	$M = 3$,	der Triplett-Zustand,
für	$\Sigma s = 3/2$:	$M = 4$,	der Quartett-Zustand,
für	$\Sigma s = 2$:	$M = 5$,	der Quintett-Zustand,
für	$\Sigma s = 5/2$:	$M = 6$,	der Sextett-Zustand.

Nach der g r u p p e n t h e o r e t i s c h e n Nomenklatur kennzeichnet A einen nichtentarteten Zustand mit Rotationssymmetrie (kein Vorzeichenwechsel für die Wellenfunktion bei Drehungen um $2\pi/n$), e, E einen zweifach entarteten Zustand (mit 2 energetisch gleichen Elektronen-Eigenfunktionen), t, T einen dreifach entarteten Zustand (mit 3 energetisch gleichen Elektronen-Eigenfunktionen); A, E, T beziehen sich dabei auf Viel-Elektronen-Systeme; Tief-Index $_g$ verweist auf Inversionssymmetrie (z.B. e_g, t_{2g}) (kein Vorzeichenwechsel für die Wellenfunktion bei Spiegelungen am Symmetriezentrum), Tief-Index $_2$ bezieht sich dabei auf diagonale Spiegelebenen, Hoch-Index ^{2} bzw. ^{3} (z. B. e_g^2, t_{2g}^4) zeigt die Zustandsbesetzung (mit Elektronen) an.

Unter Zusammenfassung aller drei Nomenklaturen und bei Berücksichtigung der Tatsache, daß für die Bahn-Drehimpuls-Quantenzahl $l = 2$ der Grundterm D folgt, ergibt sich für die - im vorgegebenen Rahmen besonders interessierende - Elektronenkonfiguration

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

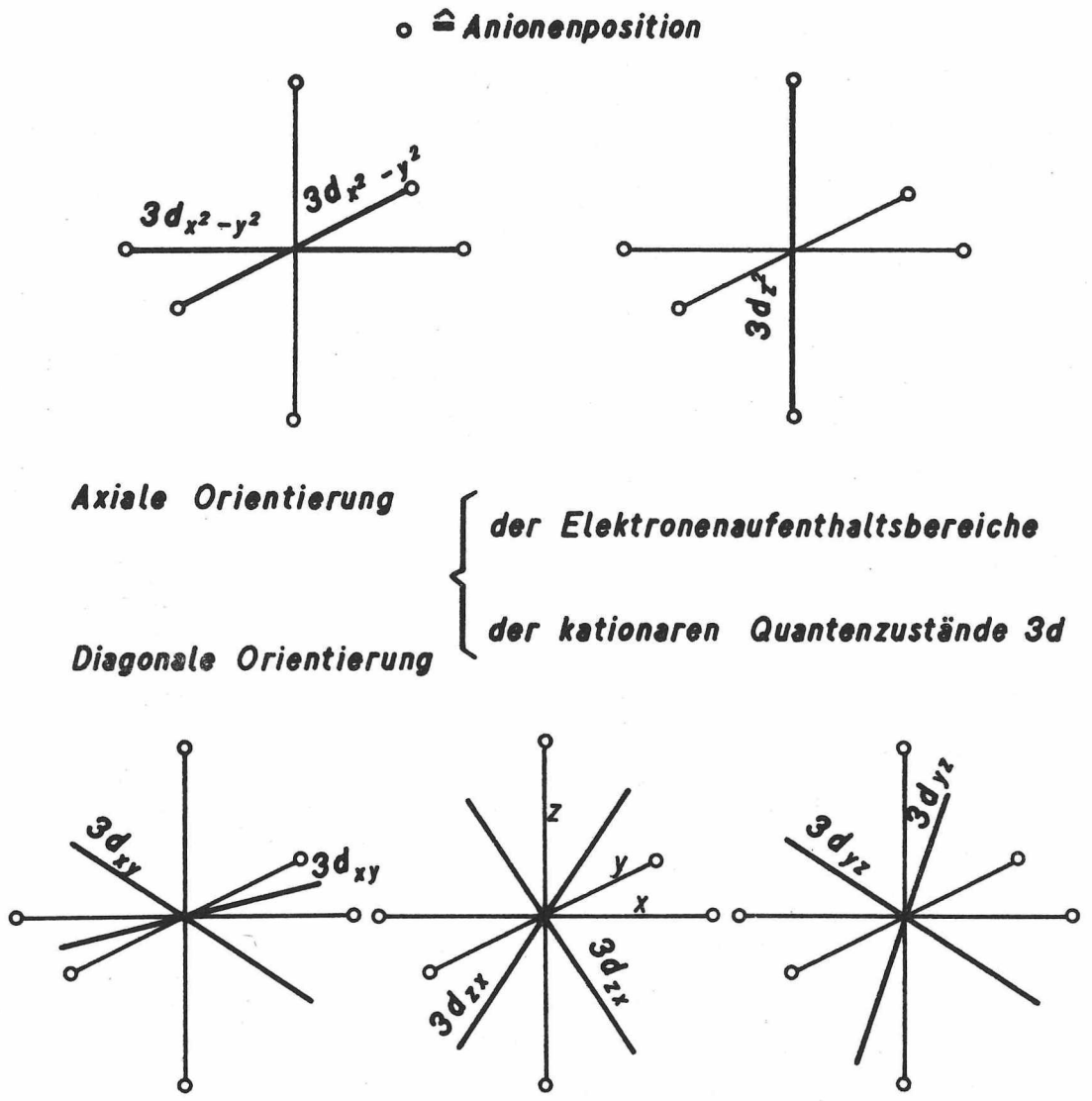


Abb. 23. Oktaedrisches Kristallfeld einer <6>-Koordination im Ionengitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$3d^6 \hat{=} Fe^{II+}$, Co^{III+} der Term ^5D bzw. aufgespalten die Terme ^5E, ^5T, während der Term ^1A volle Spinkompensation kennzeichnet; hierauf wird gleich noch im einzelnen einzugehen sein.

Der im freien Übergangsmetall-Atom (d. h. im ungestörten Fall) fünffach entartete 3d-Zustand wird infolge seiner unterschiedlichen Orientierung bei Einbeziehung in den Gitterverband durch das elektrostatische Kristallfeld seiner anionaren nächsten Gitternachbarn aufgespalten, und zwar in einen zweifach entarteten e_g-Zustand und einen dreifach entarteten t_{2g}-Zustand. Wie Abb. 23 verdeutlicht, ist die Orientierung im e_g-Zustand axial, also direkt auf die anionaren Gitterpartner ausgerichtet; demzufolge ist bei oktaedrischer Koordination <6> dieser Zustand der energetisch höhere, der t_{2g}-Zustand mit seiner diagonalen Orientierung der energetisch tiefere, bei tetraedrischer Koordination <4> dagegen gerade umgekehrt. Das mittlere Energieniveau aller 5 Zustände ($3d^{1\cdots5}$) bleibt aber erhalten. Die Aufspaltungsenergie wird in D_q-Einheiten angegeben und beträgt 10 D_q, bei der Elektronenkonfiguration $3d^6 \hat{=} Fe^{II+}$: 10 000 cm^{-1}. Sie hängt von der Anionenladung q (bei O^{II-}: q = 2) sowie der vierten Potenz des Radius des 3d-Zustandes r_{3d} ab und ist umgekehrt proportional der fünften Potenz der Nächstnachbarn-Distanz D:

$$\underset{[cm^{-1}]}{\Delta_{okt.}} = \underset{[-][-]}{C \cdot q} \cdot \underset{[cm^4]}{(r_{3d})^4} / \underset{[cm^5]}{D^5} .$$

Das bedeutet, daß bereits bei geringfügiger Verringerung der Nächstnachbarn-Distanz D die Aufspaltung Δ rasch anwächst:

$$\Delta_{okt.} \approx D^{-5} .$$

Wie nun Abb. 24b erkennen läßt, wird hierbei der Zustand ^1A, der, wie erwähnt, volle Spinkompensation kennzeichnet, zum energetisch tiefsten Zustand und damit realisiert. Aus spektrometrischen Messungen weiß man, daß dies bei der Elektronenkonfiguration $3d^6 \hat{=} Fe^{II+}$ für $\Delta_{okt.} = 18900\ cm^{-1}$ eintritt.

In diesem Fall ist somit der höhere e_g-Zustand vollständig geräumt, und alle 6 Elektronen befinden sich im tieferen t_{2g}-Zustand; hieraus resultiert zugleich die zu erwartende volle Spinkompensation:

$$3d^2_{xy},\ 3d^2_{yz},\ 3d^2_{zx} .$$

Bei welcher Verringerung der Nächstnachbarn-Distanz D dies erfolgt, zeigt die nachstehende Rechnung:

$$D^5_{low-spin} = D^5_{high-spin}\,(1 - \delta)^5 \approx D^5_{hs}\,(1 - 5\delta) ;$$

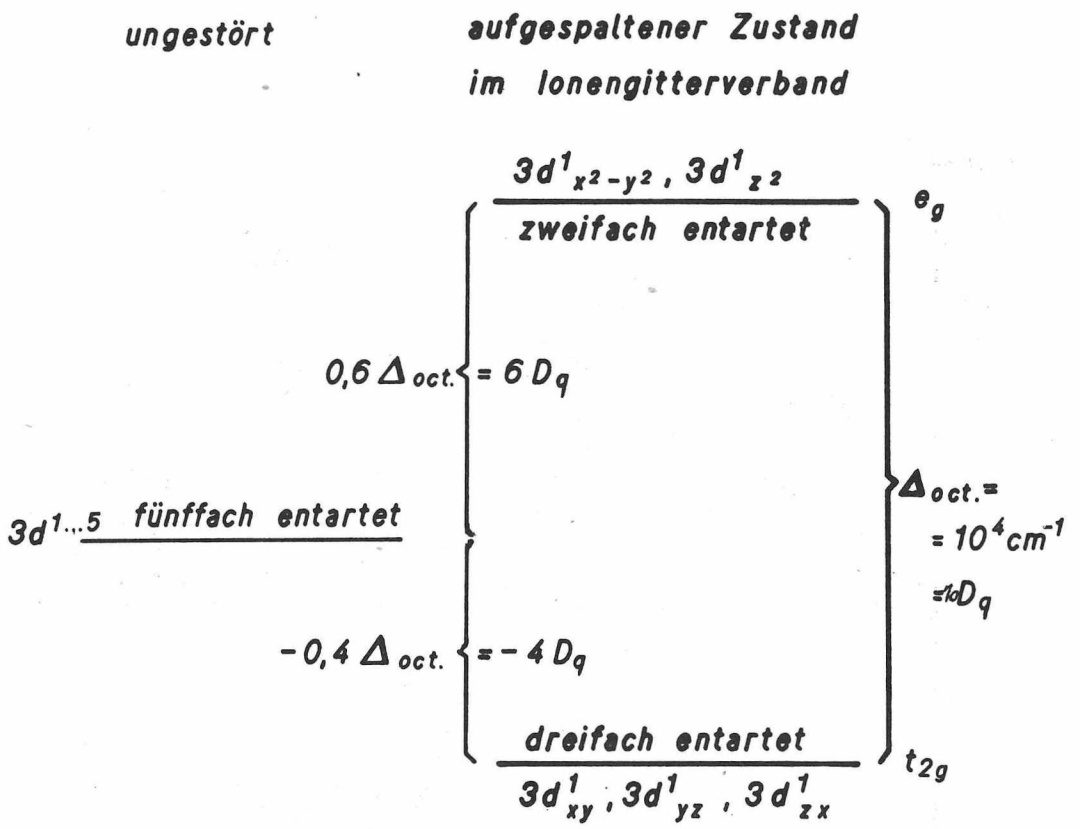
$\delta = 0{,}1$: $\qquad\qquad$ $\delta = 0{,}095$:

$$D^5_{ls} \approx D^5_{hs}(1 - 5\cdot 0{,}1) = D^5_{hs} \cdot 1/2 , \qquad D^5_{hs} \approx D^5_{hs} \cdot 0{,}525 ,$$

$$\Delta_{\substack{okt.\\low-spin}} \approx 2/D^5_{hs} = 2\Delta_{\substack{okt.\\high-spin}} ; \qquad \Delta_{\substack{okt.\\low-spin}} \approx 1{,}9\Delta_{\substack{okt.\\high-spin}}$$

Die Bestimmung der dimensionslosen Konstante C erfolgt gemäß

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



Mittleres Energieniveau
aller 5 Zustände ($3d^{1...5}$) bleibt erhalten!

$$\therefore\ 2 \cdot 0{,}6\Delta_{oct.} + 3(-0{,}4\Delta_{oct.}) = 0$$

Abb. 24a. Kristallfeld-Auswirkungen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

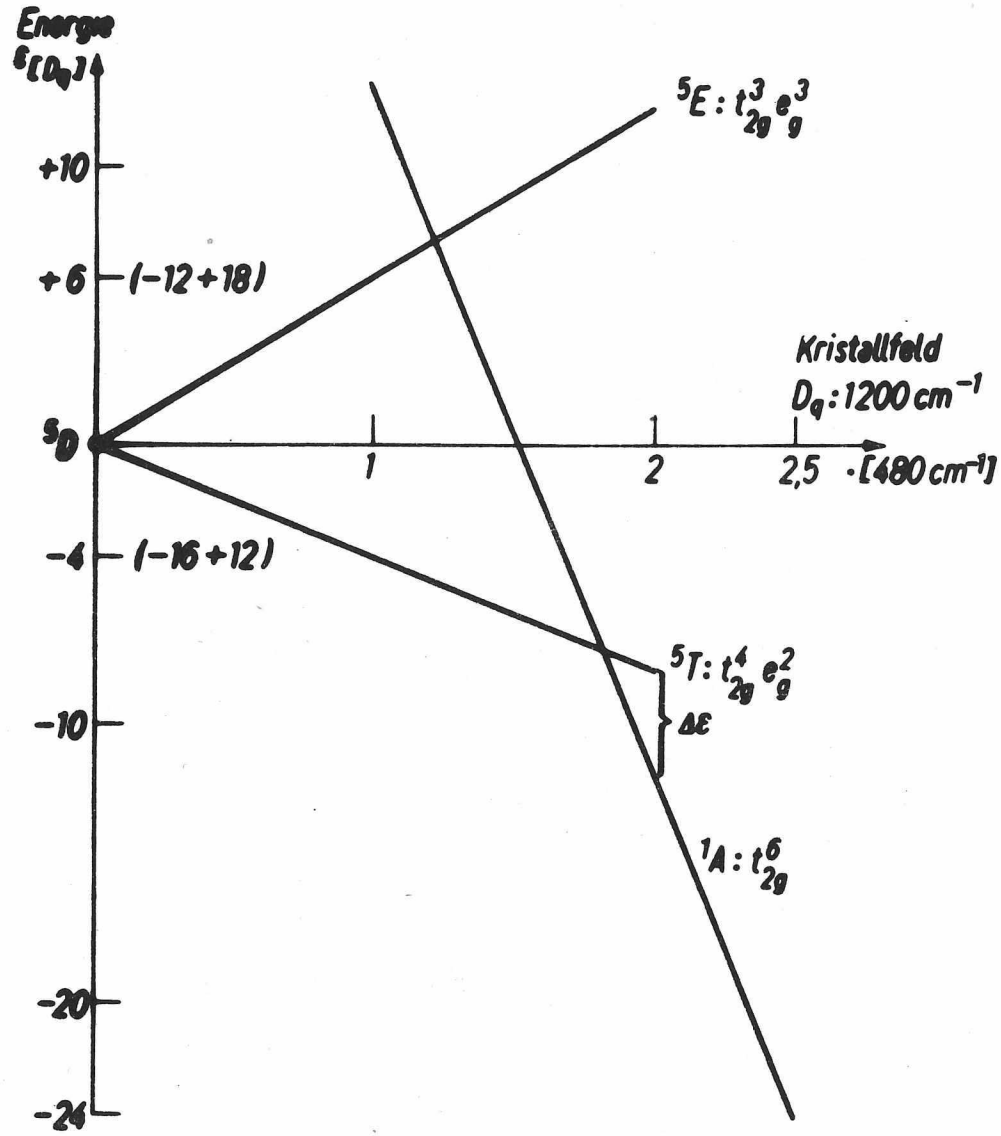


Abb. 24b. B-Lagen - Termschema (Fe^{II+}: $3d^6$)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$C = \Delta_{okt.} \cdot D^5/q \cdot (r_{3d})^4$$

mit

$$r_{Fe}{}^{II+} = 0{,}74\ \text{Å}$$

$$r_{O}{}^{II-} = 1{,}40\ \text{Å}$$

$$D = 2{,}14\ \text{Å}$$

Daraus folgt:

$$C = 0{,}0075\ .$$

Die Elektronenkonfiguration $3d^6$ entspricht andererseits aber auch dem dreiwertigen Cobaltkation Co^{III+}, wobei hier allerdings die Kernladung um 1 erhöht ist. Führt man hierfür die analoge Rechnung durch mit

$$r_{Co}{}^{III+} = 0{,}63\ \text{Å}$$

$$r_{O}{}^{II-} = 1{,}40\ \text{Å}$$

$$D = 2{,}03\ \text{Å}\ ,$$

dann ergibt sich für die Konstante erwartungsgemäß ein um den Faktor ($\approx 3/2$) höherer Wert:

$$C = 0{,}0109\ .$$

Der Übergang in den Tiefspin-Zustand erfolgt hier gemäß spektrometrischen Messungen für $\Delta_{okt.} = 18600\ cm^{-1}$, für das zweiwertige Cobaltkation $Co^{II+} = 3d^7$ dagegen bereits bei $\Delta_{okt.} = 9300\ cm^{-1}$. Demzufolge ist hier der Low-spin state bereits unter Normalbedingungen realisiert; hierfür gibt es zahlreiche Belege, drei von ihnen sollen nachstehend diskutiert werden.

Da der Tiefspin-Zustand am einfachsten mittels magnetischer Messungen nachzuweisen ist, sind zwei der Nachweisfälle den Untersuchungen magnetischer Spinelltyp-Oxide entnommen (die im übrigen in Kap. 6. noch detailliert behandelt werden).

Als Überprüfungskriterien für die Bestimmung der Kationenverteilung in den Lagen A und B des Spinellgitters sind folgende Fakten verfügbar:

1. das gemessene magnetische Sättigungsmoment pro Molekül,
2. die bekannten Austausch-Wechselwirkungen zwischen und innerhalb der Lagen (AB, AA, BB),
3. die bekannten magnetischen Kationenmomente (Fe^{III+}: $5\mu_B$, Co^{II+}: $3\mu_B$ bzw. $1\mu_B$ im Low-spin state, Co^{III+}: $4\mu_B$ bzw. $0\mu_B$ im Low-spin state),
4. die Ladungsgleichgewichtsbedingung.

Bei den hier untersuchten Spinelltyp-Oxiden handelt es sich um künstliche (gesinterte) Cobaltferrite, also um sog. II/III-Oxide der obigen drei Kationenarten. Auf Grund der Ladungsgleichgewichtsbedingung 4 müssen die 64 negativen Anionenladungen pro Elementarzelle bzw. die 8 negativen Anionenladungen pro Molekül von den positiven Ladungen der 24 Kationen pro Elementarzelle bzw. den 3 Kationen pro Molekül kompensiert werden, was nur mit unterschiedlichen Wertigkeiten erreichbar ist.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

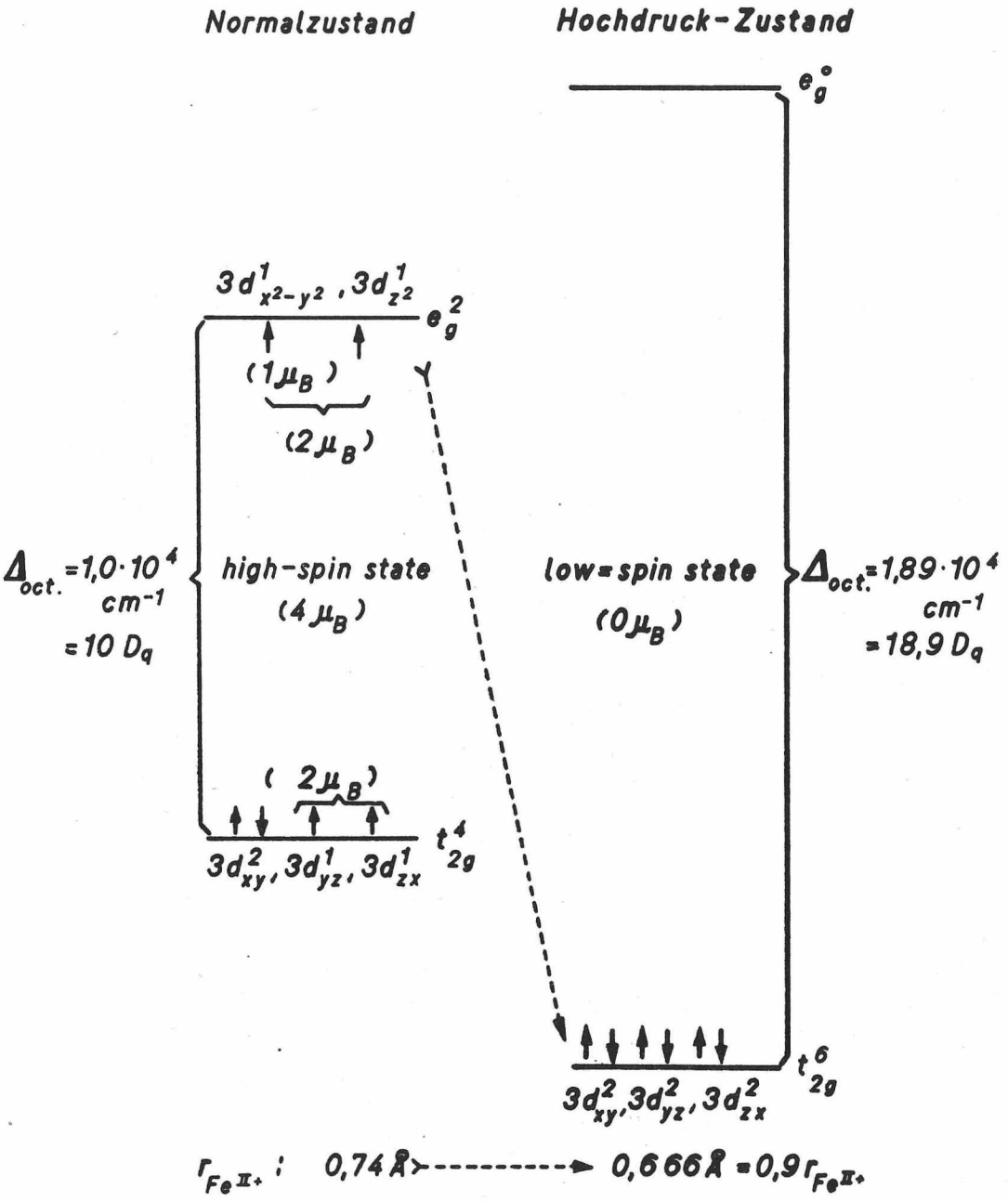


Abb. 24c. Elektronenkonfiguration $3d^6$ (Fe^{II+}, Co^{III+})

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Wie bereits in Kap. 2. ausgeführt, sind die B-Lagen doppelt so häufig besetzt wie die A-Lagen; eine spezielle Lagenbevorzugung besteht bei den hier beteiligten Kationen nicht.

Was die Austausch-Wechselwirkungen anbelangt, so bewirken sie alle antiparallele Orientierung der magnetischen Lagenmomente, wobei allerdings die lageninternen Kopplungen (AA, BB) nur dann wirksam werden können, wenn die AB-Wechselwirkungen, die im allgemeinen dominieren, infolge Einlagerung diamagnetischer Kationen (z. B. Zn^{II+}) in A ausfallen. Ein resultierendes magnetisches Sättigungsmoment - durch Überwiegen der magnetischen B-Lagen-Momente - setzt daher Kationen hohen magnetischen Momentes in den Lagen A voraus.

Mit diesen erforderlichen Detailergänzungen zu den obigen Überprüfungskriterien lassen sich die Untersuchungsergebnisse nunmehr auswerten.

Aus magnetischen Messungen an Cobaltferriten der Strukturformel

$$8[Fe_A^{III+}\ \{Co^{II+,III+}\ Fe^{III+}\}_B\ O_4^{II-}]\ ,$$

die GUILLAUD 1951 durchführte, ergab sich ein resultierendes magnetisches Sättigungsmoment von 3,75 μ_B/Molekül. Das setzt - unter Berücksichtigung der Überprüfungskriterien und ihrer Erläuterung - die nachstehende Kationenverteilung voraus:

$$(1)\vec{5}_A\{(1)\overleftarrow{1} + (0,95)0 + (0,05)\overleftarrow{5}\}_B\ \mu_B\ .$$

Zuvor hatte PAUTHENET 1950 aus entsprechenden Messungen ein resultierendes magnetisches Sättigungsmoment von 3,90 μ_B/Molekül erhalten, was analog der Kationenverteilung

$$(1)\vec{5}_A\{(1)\overleftarrow{1} + (0,98)0 + (0,02)\overleftarrow{5}\}_B\ \mu_B$$

entspricht. In beiden Fällen sind die Cobaltkationen notwendigerweise im Tiefspin-Zustand.

Da die "Räumung" des höheren e_g-Zustandes bei oktaedrischer Koordination im Tiefspin andererseits die Entstehung kovalenter Bindungen vom Typ d^2sp^3 ermöglicht, worauf (als Bedingung) schon in Kap. 3. hingewiesen wurde, müssen sich hieraus auch Nachweismöglichkeiten für den Low-spin state ergeben. Einen solchen Fall liefert Co-haltiger Maghemit (γ-Fe_2O_3 + 3 % Co). Der Maghemit entsteht bekanntlich als erste Oxydationsphase des Magnetits; er ist - weil er Gitterleerstellen aufweist - instabil und wandelt sich bei Erwärmung normalerweise bei 545 °C um in die stabile α-Phase, den Hämatit (α-Fe_2O_3). Wenn nun durch die Cobaltanteile kovalente Bindungen im Maghemit-Spinellgitter vorhanden sind, so müßte dies zwangsläufig die Instabilität verringern und damit den γ-α-Übergang nach höheren Temperaturen hin verschieben. Genau das zeigt sich aber bei Differentialthermoanalysen solchen Materials; Umwandlungen markieren sich bei dieser Testmethode eindeutig als Peak im Verlauf des Diagramms, worauf in Kap. 6. noch näher einzugehen sein wird.

Ferner läßt sich als weiteres Überprüfungskriterium experimentell nachweisen, daß bei Co-haltigen Oxiden durch Erwärmung der Tiefspin-Zustand in den High-spin state umgewandelt wird, daß also das magnetische Sättigungsmoment/Molekül erhöht wird (um

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

naturgemäß bei höheren T-Werten - im Bereich der CURIE-Temperatur T_C - wieder abzusinken (s. Kap. 6.)). Dies ist - ebenso wie das Dominieren der magnetischen A-Lagen-Momente bei den obigen Cobalt-Ferriten - ein außergewöhnliches Phänomen, das jedoch als natürliche Folge der Kristallfeld-Auswirkungen zu erwarten ist.

In analoger Weise muß umgekehrt bei druckbedingter Verringerung der Nächstnachbarn-Distanz D im Gitterverband und damit dem rapiden Anstieg der Aufspaltungsenergie der Tiefspin-Zustand und mit ihm die Spinpaarung erzwungen werden.

Mit diesen erweiterten Einsichten nun wieder zurück zu dem Hochdruckübergang des Olivins im Mischungsbereich Fayalit ... 70 Mol-% Forsterit in die Spinellphase. Da die experimentell bestimmten Gitterkonstanten dieser Spinellphase für Fayalit den höchsten Wert ausweisen, muß ihm notwendigerweise der Maximalwert des Sauerstoffparameters u zugeordnet werden, bei dem die Lückenradien r_A und r_B der beiden Lagen A und B der Spinellgittersymmetrie den gleichen Wert, und zwar $r_{A,B}$ = 0,67 Å, annehmen. Hier befindet sich zugleich das Minimum des Lückenradius r_B und damit auch das Maximum der Kristallfeldwirkung. In diesen B-Lagen ist notwendigerweise der Fe-Anteil des Fayalits eingebaut.

Diese Situation und die Veränderungen mit zunehmendem Forsterit-Gehalt - und damit wachsendem Mg-Anteil - veranschaulicht Abb. 25. Erwartungsgemäß - und wie die umfassende Detailforschung im Bereich der Spinelltyp-Oxide nachgewiesen hat - bestimmt der jeweils dominierende Kationen-Anteil die Lückenradien-Situation. Hierbei bleibt naturgemäß die gesetzmäßige Verknüpfung zwischen r_A, r_B und u erhalten, dagegen verschiebt sich der V-förmige Verlauf des $r_{A,B} = f(u)$-Diagramms zu kleineren r-Werten hin, wie in Abb. 25 gestrichelt angedeutet.

Untersuchen wir nunmehr den Ablauf des Phasenüberganges des Olivins von der Inselsilikat- in die Spinellstruktur im Detail und gleichsam "mit der Zeitlupe":

Mit zunehmender Verdichtung des Gitterverbandes (bei wachsendem Druck) nimmt die Abstoßung innerhalb der <6>-Koordination des Olivins zwangsläufig zu (infolge des exponentiellen Anstiegs ihres Potentials), und zwar bei Fayalit rascher als bei Forsterit (wegen der Unterschiede im Kation-Anion-Abstand), wie in Kap. 3. im einzelnen nachgewiesen wurde. Innerhalb der <4>-Koordination dagegen können dementsprechende (druckbedingte) Effekte nicht eintreten, da die SiO_4-Tetraeder kovalent gebunden sind. Wegen dieser ihrer stärkeren Bindungen sind letztere - also die SiO_4-Inseln des Silikats Olivin - die Struktureinheiten, die (ausgelöst von der Abstoßung der Kationen in <6>-Lagen) zu Ausweichbewegungen veranlaßt werden, um eine entsprechende Anpassung an die erhöhte Drucksituation zu ermöglichen und so das gestörte Gleichgewicht neu auszugleichen. Die Richtung solcher Ausweichbewegungen wird bestimmt durch die Veränderungstendenz der strukturellen Elementarzelle, die bei hydrostatischem Druck den Quadertyp des Olivins in einen kubischen umzuwandeln bestrebt ist.

Eine dementsprechende Situation bietet die Spinellsymmetrie bei gleichem Ionengehalt für je zwei Elementarzellen des Inselsilikates an. Im Spinellgitter sind die <4>- und <6>-Gruppierungen wechselseitig (diagonal) in der Elementarzelle geordnet, was größere Lückenradien ermöglicht. Diese gitterinterne Umordnung wird jedoch nur dann erreicht,

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

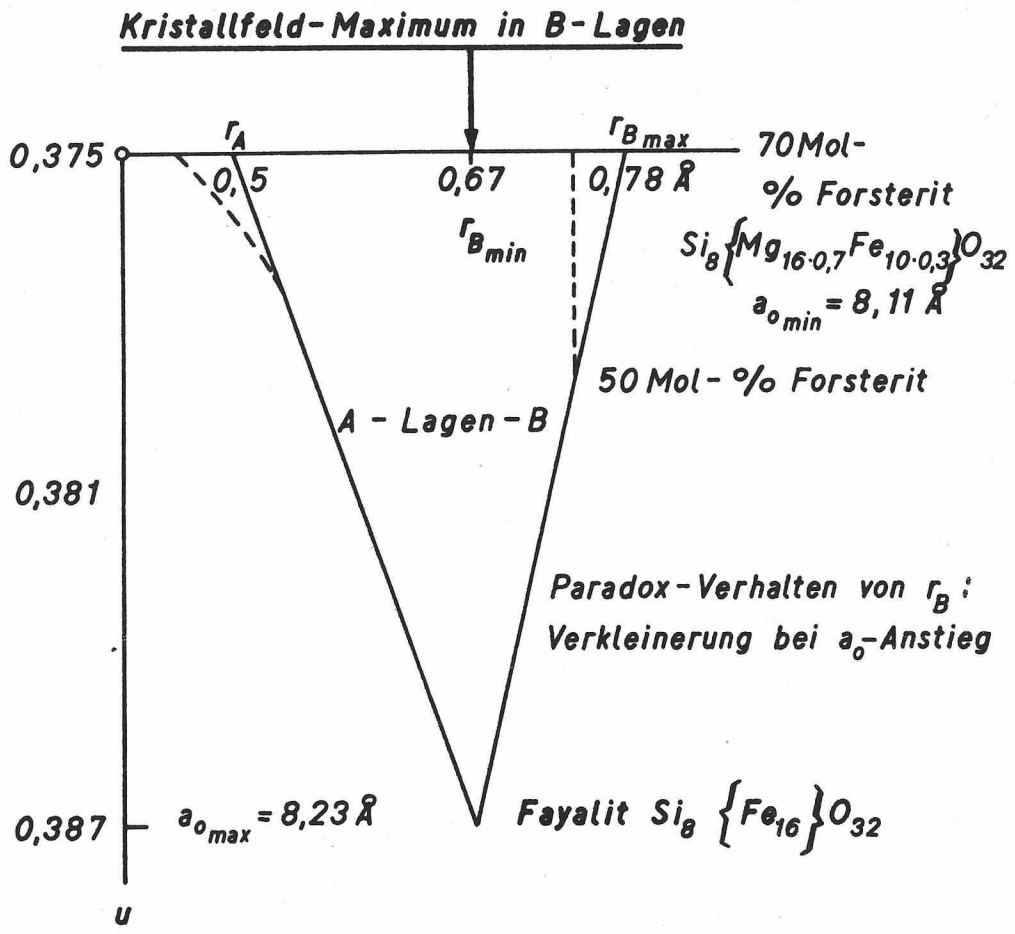


Abb. 25. Lückenradien ($r_{A,B}$) und Sauerstoffparameter (u) im Spinellgitterverband (mit Fe-Gehalt)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

wenn in der <6>-Koordination die Ionenkontaktschranke überwunden werden kann; dies wiederum ist nur im Tiefspin-Zustand des Fe möglich. Die experimentell nachgewiesenen Gitterkonstantenwerte belegen eindeutig, daß diese Bedingung erfüllt wurde.

Daraus folgt andererseits, daß der Phasenübergang Olivin ⟶ Spinell gitterintern vorbereitet werden muß, so daß zwei völlig unterschiedliche Verdichtungsetappen entstehen, die durch die Ionenkontaktschranke voneinander getrennt sind. Hierbei verläuft der Verdichtungsvorgang im ersten Abschnitt stetig (normal), im zweiten dagegen unstetig. Man darf daher nicht experimentelle Daten der 1. Etappe (beispielsweise den druckbedingten Shift von 10 cm^{-1}/kbar) linear in den Bereich der 2. Etappe hinein extrapolieren. Auf diesem nicht zulässigen Wege sind nun zwar einige Vermutungen entstanden, wonach der Übergang in den Tiefspin-Zustand erst in wesentlich größeren Tiefen zu erwarten wäre. Die experimentellen Resultate der Hochdruckphysik haben jedoch inzwischen diese Vermutungen widerlegt. Abb. 26 verdeutlicht den Ablauf graphisch.

Solche experimentellen P-Testreihen umfassen zweckmäßigerweise jeweils einen zusammengehörigen Mischungskomplex, mit anderen Worten: Mineralgruppen, die miteinander beliebig mischbar sind, wie beispielsweise die beiden Komponenten des Olivins, Fayalit und Forsterit, 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 Ergebnisse 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 e i n e Komponente (hier der Fayalit) befähigt ist, die andere (der 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 dem Phasenübergang des Olivins zu beobachten. Hierbei zeigt sich einmal mehr, daß man die strukturellen Gesetzmäßigkeiten kennen muß, um den Ablauf solcher Vorgänge und ihre Auswirkungen im makroskopischen Bereich erkennen zu können.

Ergänzend zu dem bereits Ausgeführten läßt sich dieser Ablauf wie folgt charakterisieren: Mit zunehmendem Druck wird zunächst die Ionenkontaktschranke im Gitterverband erreicht. Sie ist nur dann zu überwinden, wenn die Gitterpartner die erwähnte "Alternativsituation" einnehmen können. Ist dies nicht möglich, so verdichtet sich das Ionengitter durch Wechsel der Symmetrie ("Ausweichsituation"), wofür die Möglichkeiten allerdings begrenzt sind.

Ein geeignetes Kriterium zur Überprüfung dieses Ablaufs ist beispielsweise die Gitterkonstante (a_o = 8,23 Å) der Fayalit-Spinellphase, die den Ionengittertyp zwangsläufig ausschließt, da dieser Wert wesentlich unter dem des Ionenkontaktes liegt, der wiederum aus den strukturellen Gesetzmäßigkeiten des hier vorliegenden $IV_A\{II\}_B$-Spinelltyps unabhängig bestimmbar ist. Demzufolge verbleibt im vorstehenden Fall lediglich ein komplexer Bindungstyp, nämlich partiell kovalente Bindungen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

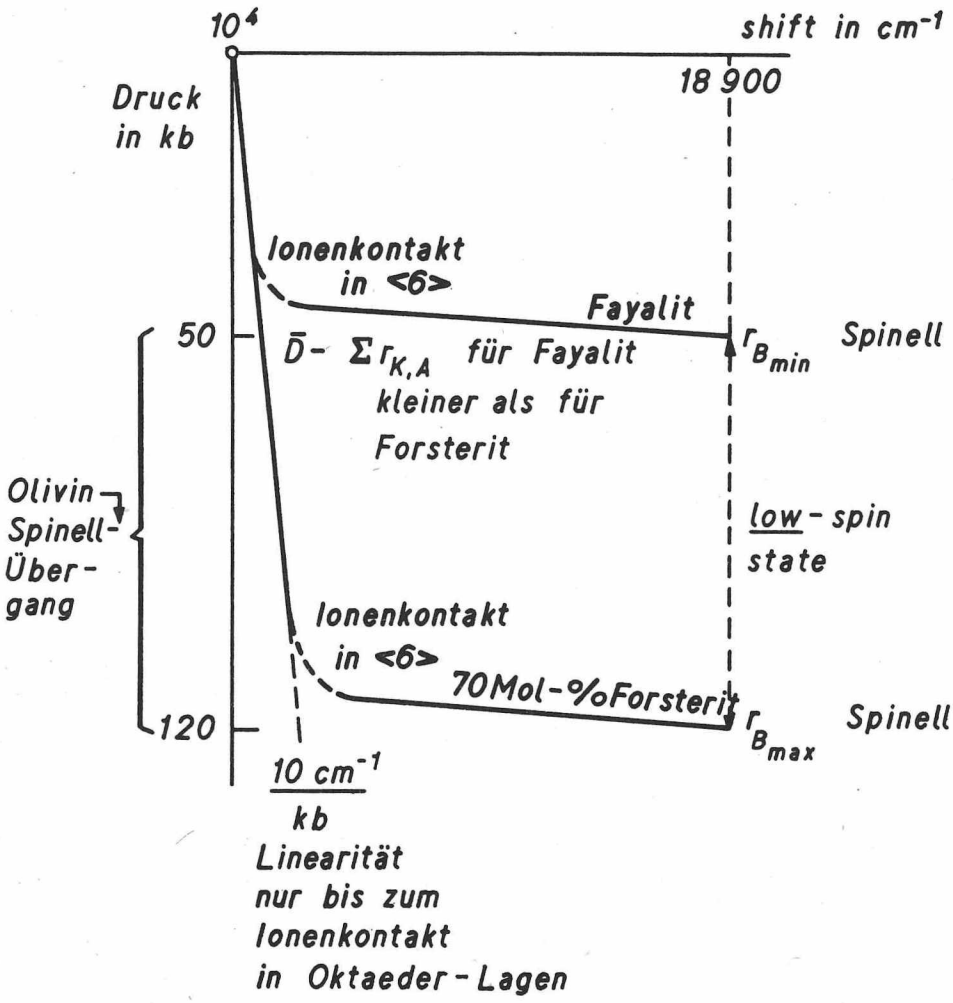


Abb. 26. Auswirkungen struktureller Gesetzmäßigkeiten auf den Shift beim Phasenübergang Olivin ⟶ Spinell

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Kovalenz erfordert aber unbesetzte Quantenzustände der Elektronenkonfiguration, hier bei den Gitterpartnern in den Koordinationszentren (Fe^{II+}), und zwar unbesetzte $3d:e_g$-Niveaus, um die der <6>-Koordination angepaßten, oktaedrisch orientierten Hybridbindungen vom Typ d^2sp^3 zu ermöglichen. Diese Richtungsabhängigkeit verschärft daher zwangsläufig die Bedingungen für den Übergang zur Kovalenz.

Dies wird gewährleistet im Tiefspin-Zustand $t_{2g}^6 e_g^o$, der für die Elektronenkonfiguration $3d^6 \hat{=} Fe^{II+}$ realisierbar ist, für die Konfiguration $2p^6 \hat{=} Mg^{II+}$ dagegen nicht. Hieraus folgt notwendigerweise die - experimentell gefundene - Phasenschranke zwischen 70 und 80 Mol-% Forsterit, die ohne die Kristallfeld-Auswirkungen völlig unverständlich wäre.

Für Fe^{II+} im Fayalit ist somit eine "Alternativsituation" - der Tiefspin-Zustand - verfügbar, die wachsendem Druck angepaßt ist, für Mg^{II+} dagegen nur eine "Ausweichsituation" - die β-Forsterit-Phase zwischen 80 und 100 % Forsterit - ohne kovalente Bindungsanteile. Demzufolge ist für diese Forsterit-Umwandlung ein höherer Druckaufwand (140 kbar) erforderlich.

Soviel zu dem im vorgegebenen Rahmen besonders interessierenden Phasenübergang im Tiefenbereich zwischen 185 und 440 km des oberen Erdmantels.

Eine weitere Frage in diesem Zusammenhang, die mit den vorstehenden Details auch beantwortet werden kann, ist die nach dem Behinderungsgrad gegenüber konvektiven Vorgängen - also einem thermisch ausgelösten Materietransport -, die solche Hochdruck-Phasengrenzen bewirken.

Unterstellt man (in Übereinstimmung mit der Erfahrung), daß

1. in den Peridotiten des oberen Erdmantels der Olivin einen Hauptbestandteil bildet (und zwar in seiner ganzen Mischungsbreite von Fayalit bis Forsterit) und
2. unter diesem Olivin-Vorkommen ein ausreichender Wärmestau zur Auslösung eines konvektiven Prozesses vorhanden ist,

dann muß als erster (einleitender) Effekt dieser Situation eine thermische Ausdehnung der Olivin-Hochdruckphase erwartet werden. Diese Einwirkung wäre der vorausgegangenen Hochdruckwirkung genau entgegengesetzt gerichtet und würde die forsteritreichste Phase - den β-Forsterit - in die ursprüngliche Inselsilikatstruktur zurückführen. Die fayalitreichen Anteile des Olivins dagegen würden (zufolge des r_B-Paradoxons) durch thermische Ausdehnung der tieferen Schichten zunächst mit verstärkten Kristallfeld-Auswirkungen reagieren (zumindest in den fayalitreichsten Teilen), wodurch eine fortschreitende Entmischung eintreten müßte.

Einen weiteren Einblick in die Unterschiede der beiden Grenzsituationen des Olivins (Fayalit und Forsterit) vermittelt die Thermodynamik. Die Gleichgewichtsbedingung für das thermodynamische Potential

$$dG = \underset{-}{dU} - \underset{0}{T\,dS} + \underset{+}{P\,dV} - \underbrace{S\,dT + V\,dP}_{0} = 0$$

bei Reversibilität erfordert bei der Rücktransformation in die ursprüngliche Normalphase, d. h. bei Anstieg des Terms P dV, eine entsprechende Abnahme der inneren Energie dU

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Veränderungen der letzteren werden aber bekanntlich bewirkt

1. durch Koordinationswechsel, der jedoch im vorliegenden Fall nicht ausgelöst wird:

	Hochdruck-Phase Spinelltyp-	Normal- Inselsilikat-
Fayalit	$Si_A\{Fe_2\}_B O_4$	$Fe_2\,[Si\,O_4]$
	<4> <6>	<6> <4>
Forsterit	$Si_A\{Mg_2\}_B O_4$	$Mg_2\,[Si\,O_4]$
	<4> <6>	<6> <4>

2. durch Veränderungen der Gitterenergie, speziell durch Wechsel im Bindungstyp.

Beim Fayalit ist der letztere Fall realisiert, und zwar jeweils in sprunghafter Auslösung bei Erreichung des kritischen Druckwertes. Beim Forsterit dagegen tritt kein Wechsel im Bindungstyp ein.

Zusammenfassend ergibt sich somit, daß die fayalitreiche Spinell-Hochdruckphase wohl eine B e hinderung, nicht aber eine V e r hinderung von Konvektionsprozessen bewirkt, während die forsteritreiche β-Phase solche Vorgänge überhaupt nicht behindert. Auf diese thermischen Probleme wird im übrigen in Kap. 8, noch eingegangen werden.

Abschließend sind noch die Kristallfeld-Auswirkungen auf die in Kap. 3. erwähnten π-Bindungen mit Doppelüberlappungen zu untersuchen. Solche Bindungsarten können bereits ohne verstärkte Kristallfeld-Effekte - d. h. im normalen Hochspin-Zustand - realisiert sein, so beispielsweise bei den Eisendisulfiden, die im vorgegebenen Rahmen allein interessieren. Die Mindestbedingung für ihre Entstehung ist die Existenz wenigstens e i n e s Elektronenpaares, und zwar im t_{2g}-Niveau. Dies ist z. B. im High-spin state der Elektronenkonfiguration $3d^6$ der Fall:

$$e_g:\ 3d^1_{x^2-y^2}\quad 3d^1_{z^2}\ ;\qquad t_{2g}:\ 3d^2_{xy}\quad 3d^1_{yz}\quad 3d^1_{zx}\ ,$$

wie Abb. 24c verdeutlicht. Da der Ionenradius des zweiwertigen Schwefelions S^{II-} relativ groß ist ($r_{S^{II-}}$ = 1,84 Å), treten Überlappungen mit den dort unbesetzten 3d-Elektronenaufenthaltsbereichen bereits bei den normalen Nächstnachbarn-Distanzen D ein (d.h. ohne druckbedingte Verringerung dieser Abstände).

Mit dem Übergang in den Tiefspin-Zustand erhöht sich die Anzahl der Elektronenpaare von 1 auf 3:

$$e_g:\ 0\ ;\qquad t_{2g}:\ 3d^2_{xy}\quad 3d^2_{yz}\quad 3d^2_{zx}$$

und damit naturgemäß auch die Stabilität des FeS_2-Gitterverbandes. Das bewirkt andererseits eine Verringerung des Nächstnachbarn-Abstandes, der - wie experimentelle Untersuchungsergebnisse ausweisen - statt 2,60 Å nur 2,26 Å beträgt.

Bei Eisenmonosulfiden FeS tritt dies dagegen strukturbedingt nicht ein, was sich auch unschwer mittels magnetischer Untersuchungen überprüfen läßt: Das Eisendisulfid FeS_2 ist diamagnetisch, also im Tiefspin-Zustand, das Eisenmonosulfid FeS dagegen paramagnetisch,

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

daher im Hochspin-Zustand. Zieht man ergänzend zu diesen Ergebnissen das Zustandsdiagramm für Eisen-Schwefel-Verbindungen in die Betrachtung mit ein, so zeigt sich, daß die Monosulfide bereits bei 700 °C flüchtig werden, während die Disulfide auf Grund ihrer beträchtlichen Stabilität durch die zusätzlichen dreifachen kovalenten π-Bindungen den festen Zustand bewahren.

Bei Untersuchungen über den stofflichen Bestand an der terrestrischen Mantelbasis (die in Kap. 5. folgen werden) muß daher berücksichtigt werden, daß im Rahmen der Eisensulfid-Häufigkeit lediglich die Disulfide als Nebenbestandteil in die Betrachtung einbezogen werden können.

Soweit die Ausführungen über die Kristallfeld-Phänomene und ihre Auswirkungen auf den Bindungszusammenhang.

Damit sind die grundlegenden Gesetzmäßigkeiten der Materie unter planetaren Bedingungen dargestellt, soweit sie in dem vorgegebenen Rahmen von Interesse sind, und die Merkmale ihrer Auswirkungen einführend diskutiert, wobei auf die Herausarbeitung der Nachweismöglichkeiten, der Kontrollteste und Überprüfungskriterien besonderer Wert gelegt wurde.

In den nachfolgenden (speziellen) Kapiteln sollen nun die hierdurch bedingten Verhaltensänderungen der Materie in mechanischer, magnetischer, elektrischer und thermischer Hinsicht sowie die radioaktiven Auswirkungen und die Kontrastsituation der Riesenplaneten untersucht und in ihrem Zusammenwirken behandelt werden.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

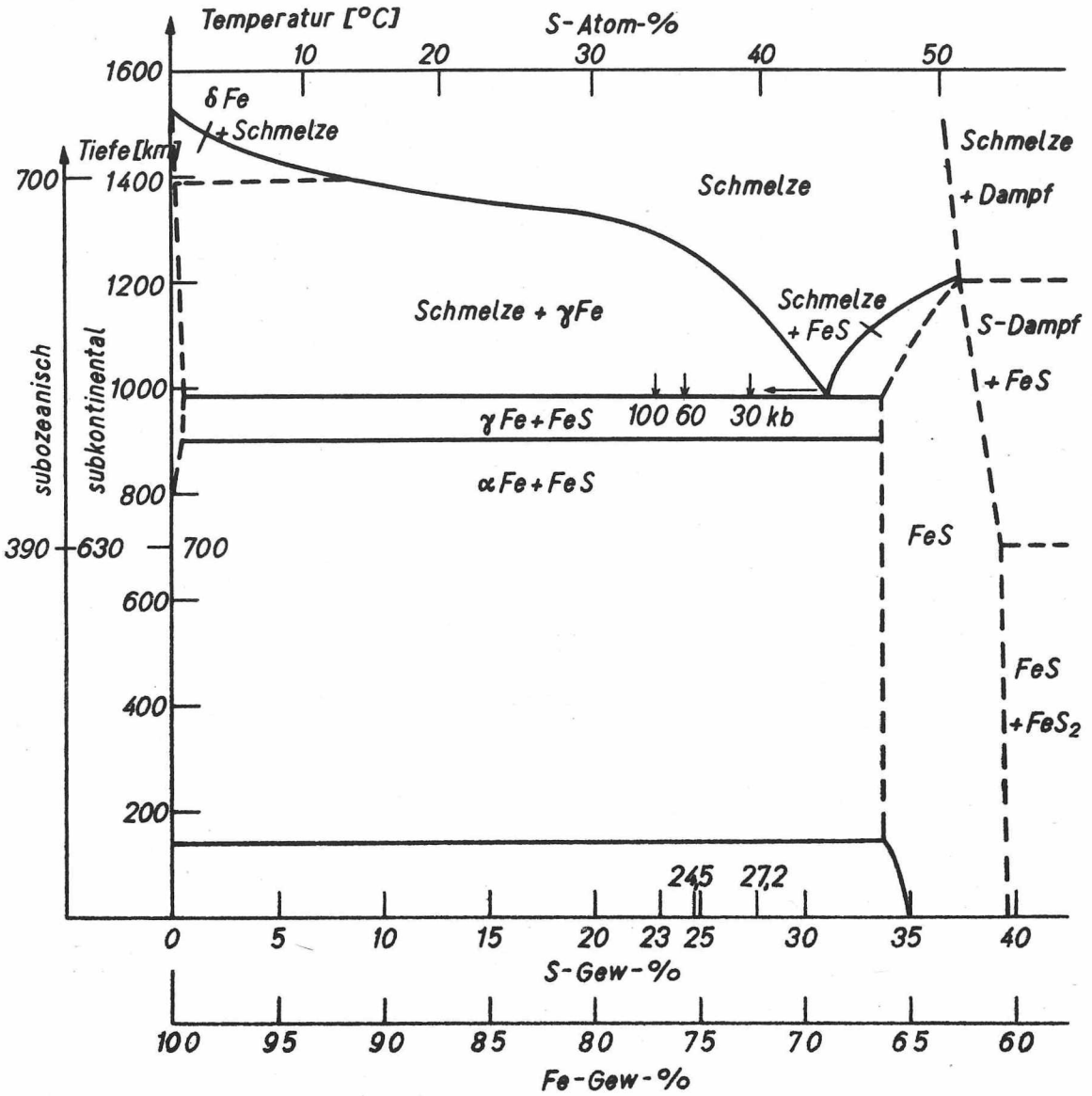


Abb. 27. Eisensulfide unter Normaldruck und steigendem Druck bis 100 kb

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

5. Mechanisches Verhalten

Das in diesem Zusammenhang besonders interessierende Phänomen, das die Verhaltensänderungen der Materie unter planetaren Bedingungen in instruktiver Weise verdeutlicht, ist das Entstehen einer Kernregion mit völlig abweichenden Eigenschaften im Zentrum des Planeteninneren. Diese Zentralzone konnte im terrestrischen Fall durch Auswertung der Ausbreitungsvorgänge seismischer Wellen zweifelsfrei nachgewiesen und hinsichtlich Größe, Begrenzung und Zustand bestimmt werden. Die komplexe Forschungsmethode der Geophysik hat darüber hinaus die Kenntnisse und das Datenmaterial über diesen Kernbereich präzisiert, worauf gleich noch im einzelnen einzugehen sein wird.

Als Voraussetzung zur schrittweisen Eingrenzung dieses Entstehungsproblems sind zunächst Untersuchungen über die materielle Zusammensetzung erforderlich, wobei die Ergebnisse der Meteoritenforschung Berücksichtigung finden müssen, zumal sie bekanntlich nachwiesen, daß die Isotopenverhältnisse bei den terrestrischen Gesteinen und den Meteoriten identisch sind, wie Tab. 11 zeigt.

Tab. 11

Isotope	Terrestrische Gesteine	Meteorite
Fe^{54}	6,32	6,34
Fe^{56}	100	100
Fe^{57}	2,32	2,34
Fe^{58}	0,32	0,32
Cu^{63}/Cu^{65}	2,236	2,244
$Sr^{87}/Sr^{84,86,87,88}_{gesamt}$	7,03	6,98
Rb^{87}/Sr^{88}	0,16	0,17

Von diesem Gesamtaufkommen entfallen 94 % auf die sog. Steinmeteorite (den hier weniger interessierenden Rest faßt man unter der Kennzeichnung Eisenmeteorite zusammen).

Der bei weitem überwiegende Teil der Steinmeteorite (90 %) - der sog. Chondrit-Typ - ist weitgehend homogen; er wird daher den nachstehenden Untersuchungen zugrunde gelegt werden. Von diesen chondritischen Steinmeteoriten wiederum sind die meisten olivinhaltig:

80 % { 45 % Olivin-Hypersthen-Chondrite (Typ A.I.3),
33 % Olivin-Bronzit-Chondrite (Typ A.I.2),
2 % Olivin-Pigeonit-Chondrite (Typ A.I.4),

3 % Carbonische Chondrite (Typ A.I.5),
1,5 % Enstatit-Chondrite (Typ A.I.1)
(bezogen auf alle Steinmeteorite).

Bevor auf die Auswertung der detaillierten Meteoriten-Analysen übergegangen wird, ist es zweckmäßig, den Gesamtrahmen an gesichert nachgewiesenen Fakten zu umreißen, der

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

diese Kernregion charakterisiert und in den sich naturgemäß auch die Eingrenzungsergebnisse hinsichtlich ihrer Entstehung einfügen müssen. Auf diesem Wege kann, wie sich zeigen wird, eine ausreichende Anzahl von Bestimmungsgleichungen für die Unbekannten gewährleistet werden. Diese Kontrollkriterien sind:

1. der erkundungsseitig ausgewiesene Dichtesprung an der Kern-Mantel-Grenze:
   $\varrho_{Kern}/\varrho_{Mantel} = 9{,}7/5{,}2 = 1{,}76$ (BULLEN u. a.),
2. die Fluiditätsbedingung (ELSASSER u. a.) wegen der Nichtexistenz seismischer Scherungswellen im äußeren Kernbereich, die ihrerseits zur Folge hat, daß
3. da $\varrho_{fluid} \approx 0{,}98\ \varrho_{fest}$ gilt (UBBELOHDE), als Kerndichte aus Festkörper-Hochdruckuntersuchungen $\varrho_{Kern_{fest}} = 9{,}9\ g/cm^3$ zu erwarten ist,
4. als mittlere Ordnungszahl hinsichtlich der Zusammensetzung der äußeren Kernregion der Wert
   $\bar{Z} < 26$, $\gtrsim 20$ (KNOPOFF, MACDONALD),
   der aus der Auswertung von Zustandsgleichungen auf der Basis von Schockwellendaten notwendigerweise folgt,
5. - ergänzend hierzu - die Existenz (geringerer) eisenfreier Materieanteile im äußeren Kernbereich (als Forderung zur Vermeidung des HIGGINS-KENNEDY-Paradoxons*), das anderenfalls die Entstehung des magnetischen Hauptfeldes verhindern müßte),
6. die erkundungsseitig nachgewiesene "seismisch scharfe" Kern-Mantel-Grenze (BULLEN u.a.)
7. die sprunghafte Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit vom Halbleiter- zum metallischen Typ an dieser Grenze vom Mantel zum Kern (RUNCORN), wobei generell
8. die PT-Gesetzmäßigkeiten für Drücke im Mbar-Bereich (KAWAI) und
9. die planetaren Aspekte Berücksichtigung finden müssen, beispielsweise die Tatsache, daß die Unterschiede in Kruste und oberem Mantel zwischen der subkontinentalen und der subozeanischen Region nur mit einer (kalten) Akkumulation kosmischer Staub-(und Gas-)Partikeln vereinbar sind, nicht dagegen mit einer Abkühlung (aus glühend-flüssigem Zustand), die notwendigerweise zu einer global (etwa) einheitlichen Kruste hätte führen müssen.
10. Hinzu kommen die Ergebnisse der Meteoritenforschung, die auf Grund der Linearität der Beziehung
    $Sr^{87}/Sr^{84,86,87,88}_{gesamt} = f(Rb\cdots/Sr\cdots)$
    auf zeitgleiche (kogenetische) Entstehung der Meteoriten und des terrestrischen Gesteinsverbandes verweisen(TROFIMOV u. a.).

---

*) HIGGINS und KENNEDY wiesen bekanntlich nach, daß der Schmelzpunktgradient von Eisen geringer ist als der adiabatische Gradient, so daß keine konvektiven Vorgänge entstehen könnten, wenn nicht der äußere Kernbereich gewisse Anteile von Festpartikeln in tiefenbedingt unterschiedlicher Verteilung enthielte, worauf seismische Erkundungsergebnisse verweisen, die eine solche Inhomogenität der Kern-Außenregion voraussetzen (D.L. ANDERSON).

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die Meteoriten-Analysen wiesen andererseits nach (LEVIN u. a.), daß der Eisensulfidgehalt (pauschal) 10 % des fe-haltigen Anteils beträgt; hiervon sind im Mbar-Druckbereich lediglich die Eisen d i sulfide FeS_2 beteiligt - wegen ihrer extrem günstigen Bindungsverhältnisse ($\sigma + \pi$), auf die bereits in Kap. 3. und 4. im einzelnen eingegangen wurde.

Es ergeben sich somit folgende Bestimmungsgleichungen:

$$\underbrace{Fe + FeO}_{0,9\,\zeta} + \underbrace{FeS_{1,2}}_{0,1\,\zeta} = \zeta \qquad \underbrace{Fe + FeS_{1,2}}_{\xi} + \underbrace{FeO}_{\eta} = \zeta$$

$$FeS_2 \approx 0,05\,\zeta$$

{fe-haltiger Anteil} + x [nfe-Anteil] = 1

$\overline{Z}_{Fe} = 26$ $\qquad \overline{Z}_{MgO} = 10$

$\overline{Z}_{FeO} = 17$ $\qquad \overline{Z}_{SiO_2} = 10$

<6>

$\overline{Z}_{FeS_2} = 19,3$

$$(1 - x)\{26(0,9\zeta - \eta) + 17\eta + 19,3 \cdot 0,05\zeta\} + 10x \gtrsim 20$$

Hochdruck-Dichtewerte aus Schockwellentesten (AL'TSHULER, McQUEEN):

$\varrho_{Fe} = 11,34\ g/cm^3$ $\qquad \varrho_{MgO} = 5,1\ g/cm^3$

$\varrho_{FeO} = 9,2\ g/cm^2$ $\qquad \varrho_{SiO_2} = 4,9\ g/cm^3$

<6>

$\varrho_{FeS_2} = 9,0\ g/cm^3$

$$(1 - x)\{11,34(0,9\zeta - \eta) + 9,2\eta + 9 \cdot 0,05\zeta\} + 5x = 9,9 = \varrho_{Kern_{fest}}$$

$$\varrho_{Kern_{fluid}} = 9,7\ g/cm^3 .$$

Die Analysendetails enthält Tab. 12 (MASON u. a.). Setzt man die Werte der Tabelle in die Bestimmungsgleichungen ein, so folgt mit $x = 0,27$

$$\overline{Z} = 20,37$$

und mit den gleichen (fe- bzw. nfe-)Anteilen sowie den entsprechenden Hochdruckdichten

$$\varrho_{Kern_{fest}} = 9,9\ g/cm^3 , \qquad \varrho_{Kern_{fluid}} = 9,7\ g/cm^3 .$$

Tab. 12

Meteoriten-gruppe	ξ	η	ζ
A.I.1	0,244	0,01	0,254
A.I.2	0,200	0,06	0,260
A.I.3	0,115	0,12	0,235
A.I.4	0,055	0,20	0,255
A.I.5	0,01	0,245	0,255

Die Kontrollkriterien ermöglichen mithin die Eingrenzung der materiellen Aspekte.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Eine Ergänzung bezüglich der eisenfreien Anteile macht sich noch erforderlich: Die Inkompressibilität K (auf die noch näher einzugehen sein wird) zeigt durch die Mantel-Kern-Grenze hindurch einen linearen Verlauf, was bei den eben diskutierten Besonderheiten nicht ohne weiteres zu erwarten ist. Hochdruckuntersuchungen dieses Parameters an verschiedenen Substanzen haben inzwischen erkennen lassen, daß seine druckbedingte Veränderung $\partial K/\partial P$ für einige Oxide (Fe-Oxide, MgO, SiO_2) an dieser Grenze gleich ist (d. h. den gleichen Wert K = 6,6 Mbar erreicht), für andere Substanzen dagegen nicht. Die obige Linearität von K setzt die Existenz der ersteren Oxide voraus und engt damit die Zusammensetzungsmöglichkeiten entscheidend ein. Hinzu kommt ferner die Häufigkeit, die in Abschnitt 2.3. angegeben wurde und die hiermit im Einklang ist.

Andererseits durchlaufen, wie in Kap. 3. und 4. bereits erläutert wurde, die an der Mantelbasis kovalent gebundenen Übergangsmetalloxide im Mbar-Druckbereich eine strukturverändernde Verdichtung vom NaCl- zum CsCl-Gittertyp, was aus theoretischer Sicht zu erwarten ist - wie dort abgeleitet - und was inzwischen auch experimentell (unter statischem Hochdruck im Mbar-Bereich) bestätigt wurde, wobei eine "Metallisierung" dieser Oxide durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes nachgewiesen worden ist (KAWAI).

Da nun der "metallisierte" Zustand bekanntermaßen eine geringere Kohäsionsenergie des Gitterverbandes aufweist als der der Kovalenz, besitzt er zwangsläufig eine verminderte Schmelztemperatur. Die mit dem Zerfall der radioaktiven Anteile im Gestein ausgelöste Wärme (auf die in Kap. 9. noch im Detail einzugehen sein wird) führt daher naturgemäß die "metallisierten" Oxide in die Schmelzphase über, wobei auch nichtmetallisierbare Oxide - wie MgO - als Festpartikeln hierin suspendieren. Für die kovalent gebundene Oxidregion an der Mantelbasis wäre der thermische Energieaufwand eine Größenordnung höher. Mit fortschreitender Akkumulation und damit weiterem Druckanstieg verdichtet sich die Schmelzphase, so daß ein fester innerer Kernbereich entsteht (in Übereinstimmung mit dem seismischen Erkundungsbefund).

Aus der Sicht dieser Zusammenhänge im planetaren Bereich wird die Entstehung der Kernregion somit verständlich und muß erwartet werden, wenn man diese Aspekte in den Akkumulationsprozeß einordnet.

Geht man rückschauend die Kontrollkriterien Punkt für Punkt noch einmal durch, so stellt man volle Übereinstimmung fest, auch - was bislang noch nicht besonders erwähnt wurde - hinsichtlich der Kriterien 6 und 8: Die druckbedingte "Metallisierung" wird naturgemäß von der Gesteinszusammensetzung mitbeeinflußt, so daß die Kern-Mantel-Grenze keine glatte Sphäroidfläche ist, sondern laterale (topographische) Abweichungen enthält, wofür es seismische Hinweise gibt. In jedem Fall jedoch müßte und würde sie (in welcher exakten Tiefe auch immer) "seismisch scharf" sein. Auch die Kopplungen zwischen Kern und Mantel werden so verständlich und zwanglos einbezogen.

Soviel zu diesem zentralen Problem, an dem - wegen der unerläßlichen Forderung auf diese "Einmündung" in die nachweisbaren terrestrischen Besonderheiten - die Kernhypothesen von RAMSAY und auch von ELSASSER scheitern mußten, worauf noch zurückzukommen sein wird.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Für die nachfolgende generelle Untersuchung des mechanischen Verhaltens kann man von den bekannten drei unterschiedlichen R e a k t i o n s a r t e n d e s G e s t e i n s v e r b a n d e s ausgehen, die durch die Intensität der Beanspruchung einerseits und ihre Dauer andererseits geprägt werden. Dieses Verhalten ist

1. bei geringer und kurzzeitiger Einwirkung e l a s t i s c h (wie bei der Ausbreitung seismischer Wellen),
2. bei geringer, aber lang andauernder Beanspruchung s ä k u l a r - p l a s t i s c h (Beispiel: planetare Abplattung),
3. bei starkem Stoß s p r ö d e (was bei Sprengungen erkennbar wird).

5.1. Elastisches Verhalten

Durch eine TAYLOR-Reihen-Entwicklung ergibt sich die nachstehende Beziehung zwischen den Komponenten der Spannung, σ_{ij}, und denen der Deformation, ε_{kl}:

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}(\varepsilon_{kl}) = \sigma_{ij}(0) + \sum_{k,l} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial \varepsilon_{kl}}\right)_o \varepsilon_{kl} + \cdots .$$

Beschränkt man sich auf kleine Deformationen unter Vernachlässigung der Glieder höherer Ordnung und setzt voraus, daß für $\varepsilon_{kl} = 0$ auch die Spannungen verschwinden, d.h. daß $\sigma_{ij}(0) = 0$ wird, dann folgt mit

$$\partial \sigma_{ij} / \partial \varepsilon_{kl} = c_{ijkl}$$

der lineare Zusammenhang zwischen Spannungskomponenten und Dehnungsgrößen:

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l} c_{ijkl} \varepsilon_{kl} ,$$

der als allgemeines HOOKEsches Gesetz für den anisotropen Körper bekannt ist.

Die Anzahl der Komponenten wird zunächst einmal von der Dimension des Vektorraumes und der Stufe des Tensors τ bestimmt: $r_V^\tau = 3^4 = 81$, andererseits aber auch durch die Symmetrie der Tensoren $\underline{\sigma}$ und $\underline{\varepsilon}$ beeinflußt. Mit $c_{ijkl} = c_{ijlk}$ und $c_{ijkl} = c_{jikl}$ folgt eine Reduzierung auf 36 Komponenten, mit $c_{ijkl} = c_{klij}$ eine solche auf 21 Komponenten, von denen sich sechs in der Hauptdiagonale der Matrizen und die restlichen 15 in deren oberer Hälfte befinden:

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{13} & c_{14} & c_{15} & c_{16} \\ & c_{22} & c_{23} & c_{24} & c_{25} & c_{26} \\ & & c_{33} & c_{34} & c_{35} & c_{36} \\ & & & c_{44} & c_{45} & c_{46} \\ & & & & c_{55} & c_{56} \\ & & & & & c_{66} \end{pmatrix} \quad \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ & & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ & & & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ & & & & s_{55} & s_{56} \\ & & & & & s_{66} \end{pmatrix}$$

Die Symmetrie des jeweiligen Gitterverbandes bedingt weitere Komponentenverknüpfungen auf Grund der Symmetrieoperationen (Drehungen, Spiegelungen).

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Geht man von dem Spinellgitter O_h^7-Fd3m aus und vereinigt die Koordinatenachsen x, y, z mit den vierzähligen Drehachsen und somit die Koordinatenebenen mit den Spinellsymmetrie-Ebenen, so führen Spiegelungen an diesen drei Ebenen zu folgenden Koordinatentransformationen:

xy-Ebene: $x \to x$, $y \to y$, $z \to -z$;

xz-Ebene: $x \to x$, $y \to -y$, $z \to z$;

yz-Ebene: $x \to -x$, $y \to y$, $z \to z$.

Mit anderen Worten: Bei jeder Spiegelung ändert eine andere Koordinate ihr Vorzeichen. Da sich nun die c_{ijkl}, s_{ijkl} als Tensorkomponenten so transformieren wie die Produkte der entsprechenden Koordinaten, werden nur solche ihr Vorzeichen nicht ändern, die die Indizes zwei- oder viermal enthalten; die übrigen verschwinden. Übrig bleiben somit 9 Konstanten:

c_{xxxx}, c_{yyyy}, c_{zzzz};

c_{xxyy}, c_{xxzz}, c_{yyzz};

c_{xyxy}, c_{xzxz}, c_{yzyz}

und analog.

Eine weitere Reduzierung erfolgt durch eine 90°-Drehung um die vierzähligen Symmetrieachsen, die, wie erwähnt, den Koordinatenachsen parallel liegen.

90°-Drehung um x:

Transformationen: $x \to x$, $y \to -z$, $z \to y$;

Relationen: $c_{zzzz} = c_{yyyy}$, $c_{xxyy} = c_{xxzz}$, $c_{xyxy} = c_{xzxz}$ und analog;

Reduzierung auf 6.

90°-Drehung um y:

Transformationen: $x \to z$, $y \to y$, $z \to -x$;

Relationen: $c_{xxyy} = c_{yyzz}$, $c_{xyxy} = c_{yzyz}$ und analog;

Reduzierung auf 4.

90°-Drehung um z:

Transformationen: $x \to -y$, $y \to x$, $z \to z$;

Relation: $c_{xxxx} = c_{yyyy}$ und analog;

Reduzierung auf 3.

Im kubischen Kristallsystem sind daher die unabhängigen Elastizitätsmoduln:

c_{xxxx}, c_{xxyy}, c_{xyxy}.

Dies bezieht sich auf die Einkristallsituation; in der Natur können mit guter Näherung isotrope Körper angenommen werden. Man ist daher berechtigt, das allgemeine HOOKEsche Gesetz der anisotropen Materie in eine Spannungs-Dehnungs-Beziehung für isotrope Körper überzuführen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Für die im vorliegenden Falle quasi-isotropen Körper sind wie in der exakt-isotropen Situation keine Raumrichtungen bevorzugt; damit fallen die Hauptachsen des Spannungs-Dehnungs-Ellipsoids zusammen. Aus den linearen Zusammenhängen bei kleinen Deformationen

$$\sigma_{xx} = a\varepsilon_{xx} + b\varepsilon_{yy} + c\varepsilon_{zz} ,$$

$$\sigma_{yy} = a\varepsilon_{yy} + b\varepsilon_{zz} + c\varepsilon_{xx} ,$$

$$\sigma_{zz} = a\varepsilon_{zz} + b\varepsilon_{xx} + c\varepsilon_{yy}$$

folgt wegen der Gleichwertigkeit der Querachsen und damit $b = c$ nach Umformung und Zusammenfassung

$$\sigma_{ii} = (a - b)\varepsilon_{ii} + b(\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz})$$

und mit $a - b = 2\mu$, $b = \lambda$

$$\sigma_{ii} = 2\mu\varepsilon_{ii} + \lambda \sum_j \varepsilon_{jj}$$

sowie allgemein

$$\sigma_{ij} = 2\mu\varepsilon_{ij} + \lambda\delta_{ij} \sum_k \varepsilon_{kk}$$

oder in Tensordarstellung

$$\underline{\sigma} = 2\mu\underline{\varepsilon} + \lambda \underline{I}\, \mathrm{Sp}(\underline{\varepsilon}) ,$$

worin $\underline{I}$ den Einheitstensor und $\mathrm{Sp}(\underline{\varepsilon})$ die Spur des Tensors $\underline{\varepsilon}$ kennzeichnen. Die elastischen Eigenschaften werden also nur noch durch zwei unabhängige Konstanten, die LAMÉ-Koeffizienten, vollständig erfaßt, die ihrerseits mit der Elastizitätskonstante E und der Querkontraktionszahl ν in folgender Weise verknüpft sind:

$$2\mu = E/(1 + \nu) , \qquad \lambda = \nu E/(1 + \nu)(1 - 2\nu) .$$

Die Auflösung der obigen Tensorgleichung nach $\underline{\varepsilon}$ ergibt somit

$$\underline{\varepsilon} = \frac{1 + \nu}{E}\{\underline{\sigma} - \underline{I}\,\frac{\nu}{\nu + 1}\,\mathrm{Sp}(\underline{\sigma})\}$$

oder in Komponentendarstellung

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1 + \nu}{E}\{\sigma_{ij} - \delta_{ij}\,\frac{\nu}{\nu + 1}\sum_k \sigma_{kk}\} .$$

Bringt man die Koordinatensachsen in Richtung der Hauptachsen der Tensorflächen, so ergibt sich als explizite Darstellung der beiden Tensoren

für Spannung

$$\underline{\sigma} = (\bar{e}_x\ \bar{e}_y\ \bar{e}_z) \circ \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{e}_x \\ \bar{e}_y \\ \bar{e}_z \end{pmatrix}$$

und Deformation

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\underline{\varepsilon} = (\bar{e}_x \bar{e}_y \bar{e}_z) \circ \begin{pmatrix} \varepsilon_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \bar{e}_x \\ \bar{e}_y \\ \bar{e}_z \end{pmatrix}$$

wobei in dieser Darstellung die nichtdiagonalen Elemente verschwinden und nur die Hauptwerte des Tensors verbleiben.

Die c- bzw. s-Matrizen im quasiisotropen Betrachtungsfall lauten

$$\begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} = c_{13} & 0 & 0 & 0 \\ c_{21} = c_{22} & c_{23} & 0 & 0 & 0 \\ c_{31} = c_{32} & c_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{66} \end{pmatrix}$$

mit $c_{11} = 2\mu + \lambda$, $c_{12} = \lambda$, $c_{44} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12}) = \mu$,

$$\begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} = s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} = s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} = s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{pmatrix}$$

mit $s_{11} = 1/E$, $s_{12} = -\nu/E$, $s_{44} = 2(s_{11} - s_{12}) = 1/\mu = 2(1 + \nu)/E$.

Für die Kompressibilität $\varkappa$ gilt (wie in Abschnitt 2.2. bereits vorbereitet) die Beziehung

$$\varkappa = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{23} + s_{31})$$

bzw. im kubischen Kristallsystem und bei (Quasi-)Isotropie (nach obigem)

$$\varkappa = 3(s_{11} + 2s_{12})$$

und somit für ihren Reziprokwert, die Inkompressibilität K,

$$K = 1/\varkappa = 1/3(s_{11} + 2s_{12}) = E/3(1 - 2\nu) = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) .$$

Andererseits ergibt sich für die seismischen Wellen, und zwar für ihre Ausbreitungsgeschwindigkeiten,

bei Druckwellen:

$$v_p = \{c_{11}/\varrho\}^{1/2} ,$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

bei Scherungswellen:

$$v_s = \{c_{44}/\varrho\}^{1/2} ,$$

wobei (wegen $c_{44} = \mu = 0$ nur im flüssigen Zustand) die Fluiditätsbedingung im Kernbereich (die eingangs dieses Kapitels aufgeführt wurde) begründet wird. - Damit sind die erforderlichen Parameter für die weiteren Untersuchungen (und zwar jetzt im terrestrischen Mantelbereich) verfügbar.

Mit Hilfe von Großcomputer-Anlagen und unter Auswertung aller Ergebnisse der globalen seismologischen Erkundung und der komplexen geophysikalischen Forschungsmethodik wurden von PRESS alle mit dem Gesamtdatenmaterial zu vereinbarenden Modelle des Erdinneren berechnet. Die danach graphisch zusammengefaßten Resultate liefern die Grenzen für die Parameter, beispielsweise für die Inkompressibilität K. Daraus folgt für den Bereich des unteren Mantels bis hinein in den (äußeren) Kern die Beziehung

$$K = 2{,}0 + 3{,}4\,P \qquad (P = 1{,}37 : K = 2 + 4{,}6 = 6{,}6 \text{ Mbar}) ,$$

für den oberen Mantelbereich, d. h. für die Drücke zwischen 0,015 und 0,16 Mbar, dagegen

$$K = 1{,}2 + 4{,}6\,P .$$

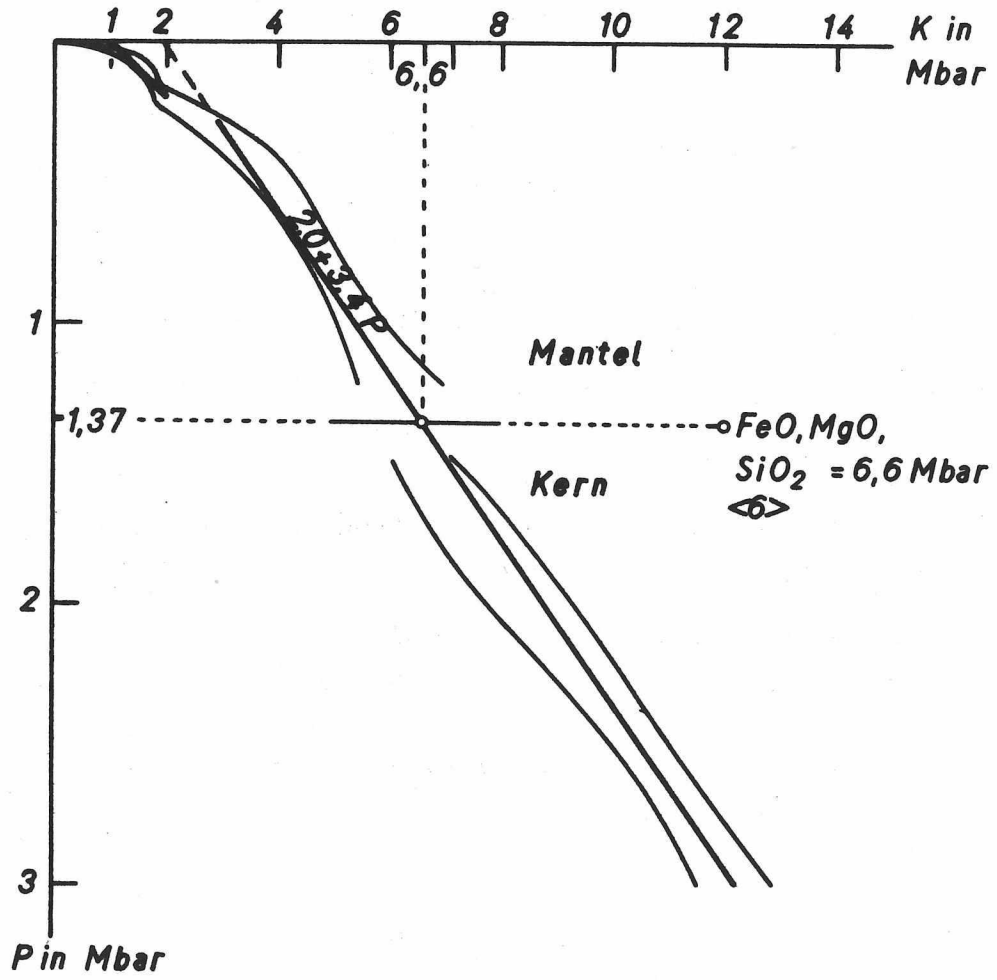


Abb. 28. Inkompressibilität im Erdinneren

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Was den Temperatureinfluß auf die Inkompressibilität K anbelangt, so müssen hier die druckbedingten Veränderungen des thermischen Ausdehnungskoeffizienten α Berücksichtigung finden. Aus

$$\frac{\partial K}{\partial T}/K = \frac{\partial \alpha}{\partial P} K = -0{,}34 \cdot 10^{-4} K$$

im Druckbereich bis 1 Mbar folgt mit $\partial K/\partial T = uv$

$$\frac{\partial(\partial K/\partial T)}{\partial P} = vu' + uv' = u \frac{\partial K^2}{\partial K} \frac{\partial K}{\partial P} + K^2 \frac{\partial(\partial\alpha/\partial P)}{\partial P} = \{2 \frac{\partial K}{\partial P} \frac{\partial \alpha}{\partial P} + K \frac{\partial^2 \alpha}{\partial P^2}\} K .$$

Es zeigt sich auf diesem Wege, daß die Temperaturauswirkungen auf die Inkompressibilität unter den planetaren Bedingungen vernachlässigbar sind.

Für den Krustenbereich, der in der bisherigen Darstellung noch nicht erfaßt wurde, läßt sich die Inkompressibilität K aus der freien bzw. der Bindungsenergie des Gitterverbandes bestimmen, und zwar in der nachfolgenden Weise: Kennzeichnet man mit ξ die Energie, mit $\bar{N}$ die Anzahl der Basisteilchen, mit z die Wertigkeit, mit e die Elementarladung, mit c_M die MADELUNG-Konstante und mit D_o den Gleichgewichtsabstand, so gilt bekanntlich

$$K = V\{\frac{\partial^2 \xi}{\partial V^2} \text{frei}\} = \bar{N} V_o \{\frac{\partial^2 \xi}{\partial V^2} \text{Bind.}\}_{V=V_o}$$

und mit $V = CD^3$, $dV = 3\, CD^2\, \alpha_D$ bei hydrostatischem Druck

$$K = \frac{\bar{N} D_o^2}{9 V_o} \{\frac{\partial^2 \xi_B}{\partial D^2}\}_{D=D_o} = \frac{\bar{N}(ze)^2 c_M (1 - n)}{9 D_o V_{\text{Elementarzelle}}} \qquad \text{(vgl. Abschnitt 3.1.);}$$

am Beispiel Quarz mit $z_{Si} = 4$, $z_O = 2$

$$e^2 = (4{,}802 \cdot 10^{-10}\ \text{cm}^{3/2}\ \text{g}^{1/2}\ \text{s}^{-1})^2 = 23{,}04 \cdot 10^{-20}\ \text{dyn cm}^2 ,$$

$$c_M = 4{,}4394 , \qquad D_o = 1{,}72 \cdot 10^{-8}\ \text{cm} , \qquad \bar{N} = 5 ,$$

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

$$V_E = 0{,}843\ V_{\text{(Hoch-)Tridymit}} = 0{,}843\ a_o^2 \sqrt{3}\ c_o =$$

$$= 0{,}843 \cdot \underset{(10^{-8}\text{cm})^2}{5{,}03^2} \cdot 1{,}732 \cdot \underset{(10^{-8}\text{cm})}{8{,}22} = 300{,}05 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3 ,$$

$$K_{\text{Quarz}} = \frac{5 \cdot 750{,}8 \cdot 10^{-12}\ \text{dyn cm}}{9 \cdot 300{,}05 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3} = 1{,}3908\ \text{Mbar} ;$$

$$\left.\begin{aligned} K_{\text{ber.}} &= \frac{1}{\bar{K}} = 0{,}719 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{dyn} , \\ K_{\text{experimentell}} \parallel c_o &= 0{,}718 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}^2/\text{dyn} \end{aligned}\right\} \text{Abweichung: } 0{,}14\ \% .$$

Für die Bestimmung der weiteren Elastizitätsparameter (E, ν) im Krustenbereich bieten sich die experimentellen Methoden an. Mit neuen, dem Meßvorgang angepaßten Koordinaten

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\alpha = \sphericalangle_x^z \quad \text{(Azimutalwinkel)}, \qquad \beta = \sphericalangle_y^x \quad \text{(Lotabweichung)}$$

ergibt sich eine hierauf bezogene, modifizierte Deformations-Spannungs-Beziehung

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = \frac{1+\nu}{E}\sigma_a \sin^2\beta - \frac{\nu}{E}\sigma_a ,$$

wenn mit σ_a die konstante - experimentell verwendete - Außenspannung (< 30 kp/mm = Bruchgrenze) gekennzeichnet wird, mit den Grenzwerten $\varepsilon_o = -\nu\sigma_a/E$ für $\alpha = 0$, $\beta = 0$ und $\varepsilon_1 = \sigma_a/E$ für $\alpha = 0$, $\beta = 90°$. Mit Hilfe der Ausgleichsgeraden der Meßpunkte über der Außenspannung ergibt sich

(1.) die Neigung $\dfrac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial \sin^2\beta} = \sigma_a \dfrac{1+\nu}{E}$,

(2.) der Ordinatenabschnitt $\varepsilon_{\alpha\beta} = -\sigma_a \dfrac{\nu}{E}$,

woraus wiederum mit den Steigungen

(3.) $\dfrac{\partial\sigma_a \frac{1+\nu}{E}}{\partial\sigma_a} = \dfrac{1+\nu}{E}$, (4.) $\dfrac{\partial(-\sigma_a\nu/E)}{\partial\sigma_a} = -\dfrac{\nu}{E}$

die Elastizitätskonstante E und die Querkontraktionszahl ν bzw. die LAMÉ-Koeffizienten μ und λ bestimmbar sind. Auf weitere Parameter im Krustenbereich hinsichtlich des magnetischen Verhaltens und der elektrischen Leitfähigkeit wird in Kap. 6. und 7. eingegangen werden. - Die weiteren Untersuchungen gelten insbesondere dem Temperatureinfluß im planetaren Inneren.

Aus Gründen, auf die in Kap. 8. noch einzugehen sein wird, ergibt sich im subozeanischen und subkontinentalen Bereich der oberen Mantelregion ein Wärmestau, wodurch lediglich dort die Temperatur dem Schmelzwert am nächsten kommt. Dies muß naturgemäß Auswirkungen auf das mechanische Verhalten des Gesteinsverbandes zur Folge haben. Wie bereits in Kap. 1. - 4. dieser Arbeit kurz skizziert wurde, müssen thermische Einflüsse dort am stärksten einwirken, wo die Gitterstabilität gestört und die Defektkonzentration am stärksten ist. Dies ist bekanntlich an den Kristallitgrenzen und in den Intergranularbereichen der Fall. Der Ausgangspunkt solcher Untersuchungen muß daher die festkörperphysikalische Theorie der Gitterdefekte sein.

5.2. Säkular-plastisches Verhalten

Geht man von einem Gitterverband mit G Gitterplätzen und g Gitterdefekten aus, so bestimmt sich die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Defektentstehung bekanntlich gemäß der Beziehung

$$W = \frac{G(G-1)\cdots(G-g+1)}{g!} = \frac{G!}{(G-g)!\,g!} .$$

Für die Entropie ergibt sich damit

$$S = k_B \ln \frac{G!}{(G-g)!\,g!}$$

und für die freie Energie:

$$\xi_{frei} = \xi - TS = g\xi_e - k_B T \ln \frac{G!}{(G-g)!\,g!} .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Mit Hilfe der STIRLING-Näherung

$$\ln x! = x \ln x - x$$

läßt sich dafür schreiben:

$$\ln \frac{G!}{(G-g)!\,g!} = (G \ln G - G) - (G-g)\ln(G-g) + (G-g) - (g \ln g - g) =$$
$$= G \ln G - (G-g)\ln(G-g) - g \ln g.$$

Für die Gleichgewichtsbedingung $\{\frac{\partial \xi}{\partial g}\text{frei}\}_T = 0$ folgt daher

$$0 = \xi_e - k_B T \ln \frac{G-g}{g}$$

oder

$$\ln \frac{g}{G-g} = -\xi_e/k_B T \qquad \text{bzw.} \qquad \frac{g}{G-g} = e^{-\xi_e/k_B T}.$$

Mit $\xi_e \approx 1$ eV als Auslösungsenergie für den einzelnen Defekt, $k_B = 8{,}61 \cdot 10^{-5}$ eV/Grad und $g \ll G$ läßt sich daher schreiben

$$g = G\, e^{-\xi_e/k_B T}.$$

In Ionengittern, wo aus Gründen eines lokalen Ladungsgleichgewichts stets die Entstehung von (positiven und negativen) Leerstellenpaaren angestrebt wird, folgt aus der Quadrierung der Wahrscheinlichkeit

$$g = G\, e^{-\xi_p/2k_B T}$$

und schließlich bei Zwischengitterplatz-Defekten vom FRENKEL-Typ

$$g = \sqrt{G G_z}\, e^{-\xi_z/2k_B T}.$$

Mit steigender Temperatur nimmt daher die Anzahl der Gitterdefekte und damit die Fehlordnung zu, insbesondere dann, wenn T sich der Schmelztemperatur $T_{Schm.} \triangleq T_\infty$ nähert. In der oberen Mantelregion, wo dies, wie erwähnt, zutrifft, muß sich das in erster Linie innerhalb der Intergranularbereiche mit ihrer ohnehin hohen Defektkonzentration auswirken. Eine zwangsläufige Folge hiervon ist eine deutliche Abnahme der Viskosität η (auf Grund ihrer starken Temperaturabhängigkeit), die Abb. 29 verdeutlicht.

Man muß daher den Gesteinszustand in dieser - thermisch besonders beanspruchten - oberen Mantelregion, der Asthenosphäre, als ein Zwei-Komponenten-System ansehen, das zusammengefügt ist aus festen Kristallit- und nachgebenden Intergranularbereichen, was den Verhältnissen dämpfender Medien entspricht. Detaillierte Untersuchungen dieses Materiezustandes haben inzwischen gezeigt, daß die Viskosität solcher Z w e i - Komponenten-Systeme von der Verteilung der beiden Komponenten abhängt, beispielsweise von dem Breiten-Längen-Verhältnis. Im E i n - Komponenten-System ist dieses Verhältnis angenähert 1. Die latent bereits vorhandene größere "Anfälligkeit" der Intergranularbereiche gegenüber thermischen Einwirkungen wird naturgemäß erst wirksam, wenn diese Einflüsse den kritischen Wert überschreiten, d. h. beim Übergang zum Zwei-Komponenten-System; hier wird dann die Viskosität gemäß b/l verringert:

$$\eta = \mu \tau_R b/l,$$

wenn man mit τ_R die Relaxationszeit kennzeichnet.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

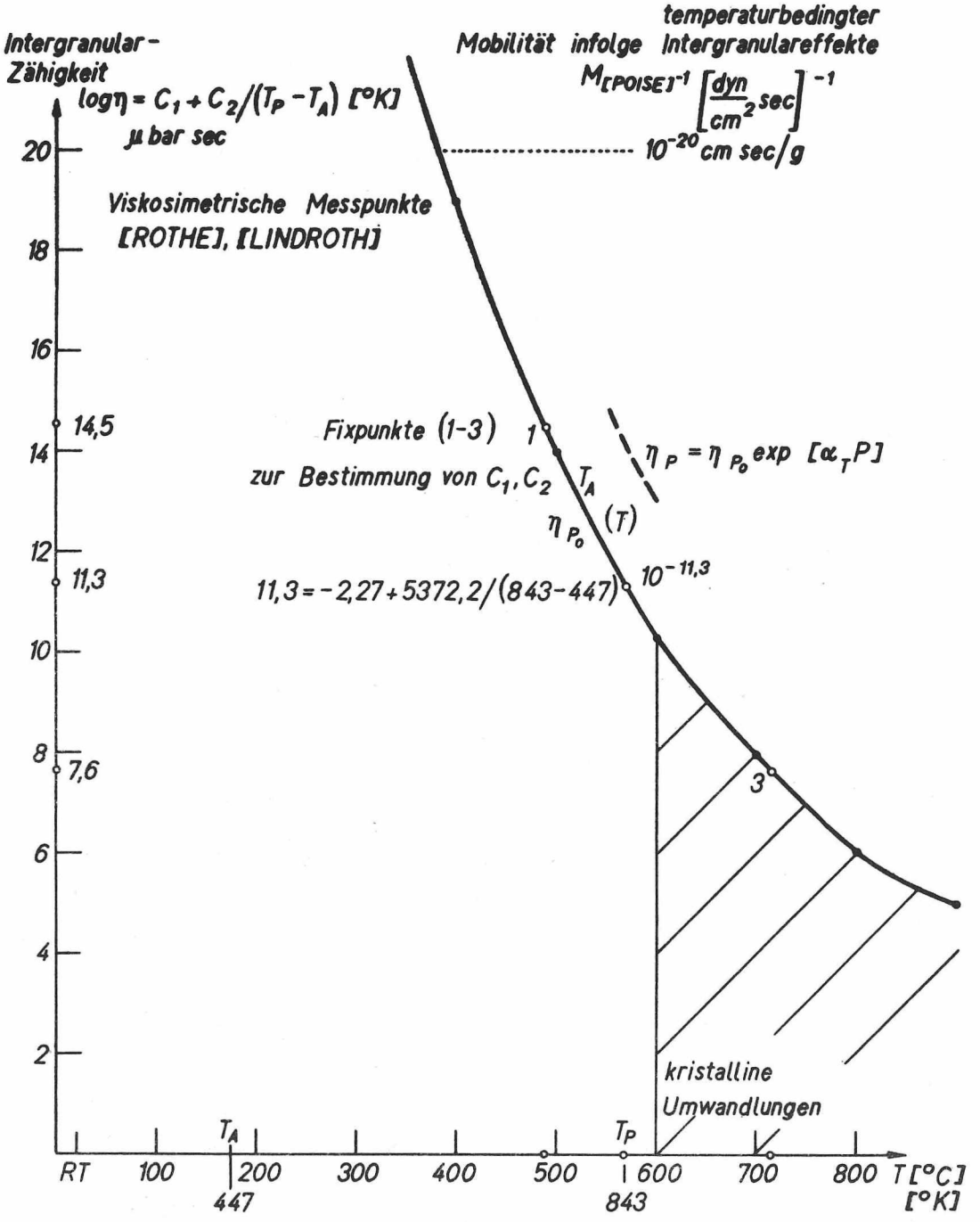


Abb. 29. Viskosität

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Der Reziprokwert der Viskosität η, die säkulare Mobilität M, ist andererseits abhängig von der jeweiligen Höhe der sog. Nachgebespannung σ_N und von der zeitlichen Änderung der Deformation $\dot{\varepsilon}$:

$$\underset{[\mu\text{bar s}]^{-1}}{M} = \underset{[s^{-1}]/[\mu\text{bar}]}{\dot{\varepsilon}/(\sigma - \sigma_N)} .$$

Man kann sie durch Reihenentwicklungen in folgender Weise annähern: Aus

$$\dot{e} = f(\sigma_N) + \frac{df(\sigma_N)}{d\sigma}(\sigma - \sigma_N) + \frac{1}{2}\frac{d^2f(\sigma_N)}{d\sigma}(\sigma - \sigma_N)^2 + \ldots$$

folgt

$$M = \sum_1^i \frac{df^{(i)}(\sigma_N)}{d\sigma^i}\frac{(\sigma - \sigma_N)^{i-1}}{i!} = M_o + \sum_2^i \frac{df^{(i)}(\sigma_N)}{d\sigma^i}\frac{(\sigma - \sigma_N)^{i-1}}{i!} .$$

Unter Berücksichtigung der Vorzeichenunabhängigkeit kann man dafür schreiben

$$M = M_o + \sum_1^i \frac{df^{(2i+1)}(\sigma_N)}{d\sigma^{2i+1}}\frac{(\sigma - \sigma_N)^{2i}}{(2i+1)!} \qquad \text{(gerade Potenzen von } (\sigma - \sigma_N))$$

oder allgemein

$$M = M_o + \chi_1(\sigma - \sigma_N)^2 + (\sigma - \sigma_N)^4$$

bzw. für die zeitliche Deformationsänderung

$$\dot{\varepsilon} = M_o(\sigma - \sigma_N) + \chi_1(\sigma - \sigma_N)^3 + \chi_2(\sigma - \sigma_N)^5 .$$

In einem weiteren Schritt kann man die linearen rheologischen Zustände - rein elastisch (HOOKE), viskos-elastisch (KELVIN), plastisch-fließend (BINGHAM), nachgebend (St. VENANT), elasto-viskos (MAXWELL), rein viskos (NEWTON) - in nichtlineare überführen, indem man die Materiekonstanten der ersteren als spannungs- bzw. deformationsabhängige Parameter ansieht.

Eine bessere Annäherung an die realen Verhältnisse ist beispielsweise mit folgender Zustandsgleichung erreichbar:

$$\begin{aligned} Z_{rheol.} = {} & \sigma_N && \text{(St. VENANT)} \\ & + \zeta_I \varepsilon_{zs} + \zeta_{II}\dot{\varepsilon}_{zs} - \sigma_{zs} && \text{(KELVIN)} \\ & + \zeta_{III}\dot{\varepsilon}_{zs} + \zeta_{IV}\sigma_{zs} - \dot{\sigma}_{zs} && \text{(MAXWELL)} \end{aligned}$$

mit $\zeta_I = 2\mu$, $\zeta_{II} = 2\eta^{(*)}$, $\zeta_{III} = 2\mu^{(*)}$, $\zeta_{IV} = 1/\tau_R$, wobei die Indizes $_{zs}$ die Matrizenzeilen und -spalten kennzeichnen, während die Sternmarkierung $^{(*)}$ darauf verweist, daß diese Parameter trotz der anderen Komponente wirksam sind.

Insgesamt bewirken diese temperaturbedingten Veränderungen im Gesteinsverhalten

1. eine Verminderung der Elastizität, was sich in einer Verringerung der Ausbreitungsgeschwindigkeit der seismischen Wellen dokumentiert, insbesondere bei den elastischen Scherungsvorgängen, da $v_s = \{\mu/\varrho\}^{1/2}$ direkt von der Viskositätsabnahme beeinflußt wird,

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

2. eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit gegenüber den angrenzenden Mantelzonen, die anhand der Auswertungen von Untersuchungen äußerer geomagnetischer Variationen erkennbar wird,
3. eine Mobilität der Asthenosphäre, die mit Hilfe der komplexen geophysikalischen Erkundungsforschung - beispielsweise gravimetrisch, seismisch, paläomagnetisch, gesteinsmagnetisch - inzwischen global nachgewiesen wurde (am Sea-floor spreading).

Hinsichtlich der Low-velocity-Region gemäß 1. weist der seismische Gesamtbefund folgende Einzelheiten aus:

a) deutliche Unterschiede hinsichtlich der Tiefenlage, der Mächtigkeit und der Eigenschaften, insbesondere in subozeanischen und subkontinentalen Mantelregionen,
b) "entartete" Low-velocity-Gebiete mit außergewöhnlich niedrigen Ausbreitungsgeschwindigkeiten,
c) Unterschiede in der Verminderung der Geschwindigkeits z u nahme mit der Tiefe: bei seismischen Druckwellen lediglich auf Null zurückgehend, bei Scherungswellen dagegen stets negative Werte ($-\Delta v_s$) durchlaufend, ohne $v_s = 0$ zu erreichen,
d) wobei der Übergang an den Rändern der Low-velocity-Region graduell oder auch sprunghaft sein kann.

Andererseits bewirkt die rotationsbedingte Fliehkraftkomponente eine Abplattung des festen Erdkörpers. Die Geringfügigkeit dieses Zentrifugalanteils im Vergleich zu dem der Schwere wird erkennbar, wenn man sie zueinander in Beziehung setzt, wobei sich der Wert $V_{FA} = 0{,}0034678$ ergibt.

Da die planetare Rotation eine zwangsläufige Folge des Akkumulationsprozesses ist, entstand so ein instruktiver Testfall für das säkulare Reaktionsverhalten des Gesteinsverbandes bei Dauerbeanspruchung.

5.3. Sprödes Verhalten

Ein solches Verhalten der Gesteinsmaterie setzt zunächst einmal voraus, daß der Wert der Bruchspannung σ_B unter dem der Nachgebespannung σ_N liegt.

Theoretisch ist das Vorhandensein innerer mechanischer Verspannungen im Material daran erkennbar, daß die Komponenten des Verzerrungstensors, nämlich

$$e_{11},\ e_{22},\ e_{33} \qquad \text{(Dehnungskomponenten)},$$

$$\left.\begin{aligned} \tfrac{1}{2}(e_{12} + e_{21}) &= \gamma_{12}, \\ \tfrac{1}{2}(e_{23} + e_{32}) &= \gamma_{23}, \\ \tfrac{1}{2}(e_{31} + e_{13}) &= \gamma_{31} \end{aligned}\right\} \qquad \text{(Scherungskomponenten)},$$

$$s = iu_1 + ju_2 + ku_3 \qquad \text{(Verschiebung)},$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

nicht – wie im Falle äußerer Spannungen – durch ein Vektorfeld beschreibbar sind. Mit anderen Worten: Die für die Darstellbarkeit als Vektorfeld notwendigen gegenseitigen Abhängigkeiten der Tensorkomponenten (die Kompatibilitätsforderungen)

$$\frac{\partial^2 e_{11}}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 e_{22}}{\partial x^2} - 2\,\frac{\partial^2 \gamma_{12}}{\partial y\,\partial x} = 0\,,$$

$$\frac{\partial^2 e_{22}}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 e_{33}}{\partial y^2} - 2\,\frac{\partial^2 \gamma_{23}}{\partial z\,\partial y} = 0\,,$$

$$\frac{\partial^2 e_{33}}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 e_{11}}{\partial z^2} - 2\,\frac{\partial^2 \gamma_{31}}{\partial x\,\partial z} = 0$$

sowie

$$\frac{\partial^2 e_{11}}{\partial y\,dz} + \frac{\partial^2 \gamma_{23}}{\partial x^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{31}}{\partial x\,\partial y} - \frac{\partial^2 \gamma_{12}}{\partial x\,\partial z} = 0\,,$$

$$\frac{\partial^2 e_{22}}{\partial z\,\partial x} + \frac{\partial^2 \gamma_{31}}{\partial y^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{12}}{\partial y\,\partial z} - \frac{\partial^2 \gamma_{23}}{\partial y\,\partial x} = 0\,,$$

$$\frac{\partial^2 e_{33}}{\partial x\,\partial y} + \frac{\partial^2 \gamma_{12}}{\partial z^2} - \frac{\partial^2 \gamma_{23}}{\partial z\,\partial y} - \frac{\partial^2 \gamma_{31}}{\partial z\,\partial y} = 0$$

bleiben unerfüllt. Diese Kompatibilitätsbedingen lassen sich vektoriell in folgender Weise schreiben:

$$\vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} = 0\,,$$

woraus gemäß

$$\mathfrak{i} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{i} = \mathfrak{i} \times \vec{\nabla} \cdot \varepsilon \cdot \overleftarrow{\nabla} \times \mathfrak{i} = [\mathfrak{k}\,\vec{\frac{\partial}{\partial y}} - \mathfrak{j}\,\vec{\frac{\partial}{\partial z}}] \cdot \varepsilon \cdot [\mathfrak{j}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial z}} - \mathfrak{k}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial y}}]\,,$$

$$\mathfrak{j} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{j} = \mathfrak{j} \times \vec{\nabla} \cdot \varepsilon \cdot \overleftarrow{\nabla} \times \mathfrak{j}\,,\quad \mathfrak{k} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{k} = \mathfrak{k} \times \vec{\nabla} \cdot \varepsilon \cdot \overleftarrow{\nabla} \times \mathfrak{k} = \cdots$$

bzw.

$$\mathfrak{j} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{k} = [\mathfrak{i}\,\vec{\frac{\partial}{\partial z}} - \mathfrak{k}\,\vec{\frac{\partial}{\partial x}}] \cdot \varepsilon \cdot [\mathfrak{i}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial y}} - \mathfrak{j}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial x}}]\,,$$

$$\mathfrak{k} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{i} = [\mathfrak{j}\,\vec{\frac{\partial}{\partial x}} - \mathfrak{i}\,\vec{\frac{\partial}{\partial y}}] \cdot \varepsilon \cdot [\mathfrak{j}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial z}} - \mathfrak{k}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial y}}]\,,$$

$$\mathfrak{i} \cdot \vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \cdot \mathfrak{j} = [\mathfrak{k}\,\vec{\frac{\partial}{\partial y}} - \mathfrak{j}\,\vec{\frac{\partial}{\partial z}}] \cdot \varepsilon \cdot [\mathfrak{k}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial x}} - \mathfrak{i}\,\overleftarrow{\frac{\partial}{\partial z}}]$$

die obigen Kompatibilitätsbeziehungen folgen. Als Kriterium der inneren Verspannung kann somit die Bedingung

$$\vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} \neq 0$$

dienen und als Maß hierfür der KRÖNERsche Inkompatibilitätstensor

$$\vec{\nabla} \times \varepsilon \times \overleftarrow{\nabla} = \iota\,.$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Mechanische Eigenspannungen im zu testenden Material bewirken bekanntlich Veränderungen der Röntgenstrahlinterferenzen. Andererseits führen aber auch die - vom Verformungszustand abhängigen - Kohärenzlängen $\bar{l} = d\bar{z}$ mit dem Netzebenenabstand d und der mittleren Zellenanzahl $\bar{z}$, die die Größe einheitlich streuender Kristallbereiche kennzeichnen, zu solchen Änderungen. Sobald diese Kohärenzvolumina nämlich Werte unter $(10^{-5}\ \mathrm{cm})^3$ erreichen, führen sie zu Verbreiterungen der Interferenzlinien.

Dagegen lösen Eigenspannungen I. Art, die gleichmäßig über größere Kristallbereiche verteilt sind, und homogene Eigenspannungen II. Art, bei denen der Spannungstensor nur in kohärenten Gitterbereichen gleicher Orientierung konstant ist, Verschiebungen der Interferenzlinien aus. Inhomogene Eigenspannungen dieser II. Art, für die der Spannungstensor von Kohärenzbereich zu Kohärenzbereich unterschiedlich ist, und schließlich Eigenspannungen der III. Art, wobei der Spannungstensor auch innerhalb der kohärenten Gitterbereiche variabel ist, bewirken gleichfalls Interferenzlinien-Verbreiterungen.

In verformter Materie kann naturgemäß eine Überlagerung dieser unterschiedlichen Eigenspannungsarten eintreten; für eine gesicherte Analyse ist daher eine Trennung der einzelnen Komponenten erforderlich. Hierfür ist das SCHMIDTsche FOURIER-Analysen-Verfahren geeignet, das die gesonderte Erfassung linienverschiebender und linienverbreiternder Eigenspannungen sowie der Kohärenzlängen in einem Arbeitsgang gestattet. Diese Methode, die zuerst an verformten metallischen Werkstoffen erprobt wurde, ist inzwischen mit Erfolg an natürlichem Gesteinsmaterial getestet worden. Es ist daher zweckmäßig, sie in die vorliegende Betrachtung einzubeziehen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist die nachstehende Beziehung für den Mittelwert der reflexverschiebenden Eigenverzerrungen, die unter dem Winkel β zwischen Oberflächenlot und Meßrichtung bestimmt werden:

$$\bar{e}'_\beta = \frac{\nu + 1}{E}\,\sigma' \sin^2 \beta - \frac{\nu}{E}(\sigma_1 + \sigma_2) ,$$

worin σ' den Mittelwert der Eigenspannungskomponente in x-Richtung kennzeichnet. Diese Gleichung stellt in der Form $\bar{e}'_\beta = f(\sin^2 \beta)$ eine Gerade dar, aus deren Anstieg die gesuchte Größe zu berechnen ist. Die hierfür erforderlichen Werte lassen sich aus dem erweiterten FOURIER-Reihen-Verfahren gewinnen.

Die Größe der normierten sin- und cos-FOURIER-Koeffizienten harmonisch analysierter Intensitätsverteilungen von Pulver-Röntgenreflexen erster und höherer Ordnung hängt 1. von der FOURIER-Koeffizientenordnung n, 2. von der Reflexordnung H, 3. von Betrag und Lage des Periodizitätsintervalls $2p^*$ und 4. schließlich von Instrumentaleinflüssen durch Blenden, Präparatform, ... ab. Die beobachtete Intensitätsverteilung $h(x)$ wird daher nicht nur durch die Gitterstörungen, sondern auch durch apparative Verteilungsfunktionen $g(x)$ bewirkt, so daß die wahre Verteilung $f(x)$ erst durch die STOKESsche Reduktion mit Hilfe des Faltungsintegrals

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)\, g(x - y)\, dy$$

bestimmbar ist.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Kennzeichnet man mit $A_{nH}^{(h)}$ und $B_{nH}^{(h)}$ die cos- bzw. sin-FOURIER-Koeffizienten des Testmaterials, mit $A_{nH}^{(g)}$ und $B_{nH}^{(g)}$ die entsprechenden Koeffizienten des spannungsfreien Bezugsmaterials und mit A_{nH}^{*}, B_{nH}^{*} die nach STOKES reduzierten Koeffizienten, so folgt aus einer Geradendarstellung

$$\ln\{(A_{nH}^{*})^2 + (B_{nH}^{*})^2\}^{1/2} = \ln\{[(A_{nH}^{(h)})^2 + (B_{nH}^{(h)})^2]/[(A_{nH}^{(g)})^2 + (B_{nH}^{(g)})^2]\}^{1/2} =$$

$$= \ln\{1 - n/\bar{z}\} - 2(\pi H n \sqrt{\bar{e}_n^2})^2$$

die Kohärenzlänge $\bar{l}$ und der Mittelwert der reflexverbreiternden Eigenverzerrungen, $\sqrt{\bar{e}_n^2}$, aus Anstieg und Ordinatenabschnitt, während sich der Mittelwert des reflexverschiebenden Eigenverzerrungsanteils, $\bar{e}_n'$, durch die tan-Beziehung

$$\frac{B_{nH}^{*}}{A_{nH}^{*}} = -\{B_{nH}^{(h)} A_{nH}^{(g)} - A_{nH}^{(h)} B_{nH}^{(g)}\}/\{A_{nH}^{(h)} A_{nH}^{(g)} + B_{nH}^{(h)} B_{nH}^{(g)}\} = \tan(2\pi H n \bar{e}_n')$$

ergibt. Für das bei den Untersuchungen verwendete Pulver-Röntgen-Rückstrahl-Verfahren gelten dabei folgende Zusammenhänge: Aus $d = \lambda/2 \sin\vartheta$ (BRAGG) $= a_o$ im kubischen Grundgitter (s. Abschnitt 2.3.) folgt

$$\frac{da_o}{d\vartheta} = \frac{\lambda}{2}\frac{\cos\vartheta}{\sin^2\vartheta}, \qquad \frac{da_o}{a_o} = \cot\vartheta\, d\vartheta = d\vartheta/\tan\vartheta$$

und mit dem Verhältnis zwischen dem Interferenzlinienradius und dem Abstand Probe - Röntgenfilm r/A:

$$r/A = \tan(\pi - 2\vartheta), \quad \tan(x + \delta) = \tan x + \delta/\cos^2 x,$$

$$\tan(\pi - 2\vartheta - 2\,d\vartheta) = \tan(\pi - \vartheta) - 2d\vartheta/\cos^2(\pi - 2\vartheta) = \frac{r - dr}{A},$$

$$d\vartheta = \frac{\cos^2(\pi - 2\vartheta)dr}{2A},$$

$$da_o/a_o = \cos^2(\pi - 2\vartheta)\, dr/2A \tan\vartheta .$$

Mit diesem Verfahren lassen sich daher in einem Arbeitsgang Aufschlüsse über die unterschiedlichen Verspannungszustände und die Kohärenzlänge gewinnen. Mit zunehmender innerer Verspannung wird bei Erreichen des kritischen Wertes der spröde Bruch ausgelöst.

Auf Grund der ständigen (wenn auch geringen) Drift der Lithosphärenplatten (im Seafloor spreading) und insbesondere infolge der Subduktionsprozesse an den Rändern des Pazifischen Ozeans verändert sich der Verspannungszustand in diesen Gebieten permanent. Dies zeigt sich dann in seinen Auswirkungen insonderheit in den Tiefbeben, von denen Abb. 30 ein BENIOFF-Diagramm wiedergibt. An diesem Fall sind besonders deutlich zwei unterschiedliche Prozeßabschnitte zu erkennen: eine Aufspeicherung elastischer Deformationen und ein nachgebender Verlauf, wobei stets Bruchvorgänge den weiteren Ablauf einleiten.

Eine Analyse der Initialphasen auf der Basis der nichtlinearen Rheologie und anhand der nachgewiesenen Differenzen zwischen den mittleren Energien der Nah-, Mittel- und Tiefbeben, die im Verhältnis 2 : 1 : 1 stehen, führt zu folgenden Ergebnissen:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

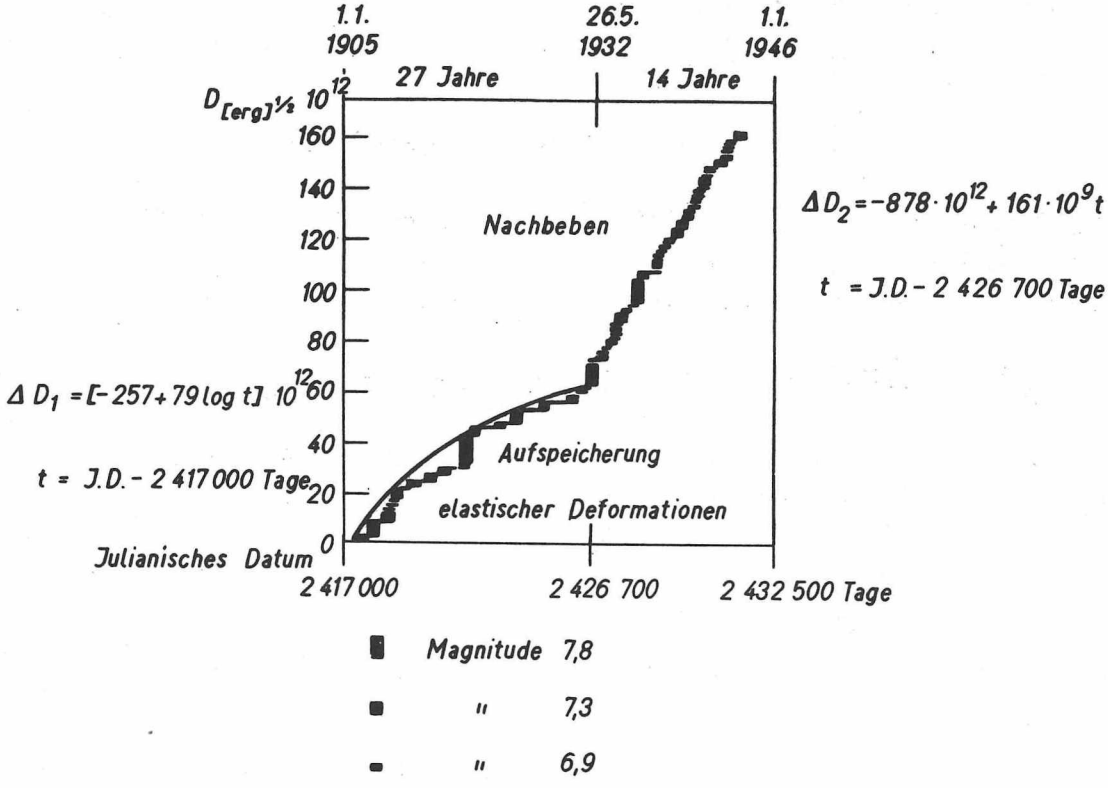


Abb. 30. Tonga-Kermadek-Tiefbeben: Deformations-Zeit-Charakteristik (BENIOFF 1954)

Starke mechanische Verspannung löst eine schnelle Reaktion des Gesteinsverbandes aus mit anschließender - aber unvollkommener - Reduktion der Spannungsverteilung. Auf diesem Niveau verminderter Verspannung wird eine wesentlich längere Zeitspanne benötigt, um eine neue, bessere Anpassung an die Drucksituation der Umgebung zu erreichen.

5.4. Kritische Zwischeneinschätzung

Es erscheint zweckmäßig, daran zu erinnern, daß es sich bei der schrittweisen Eingrenzung des terrestrischen Entstehungsprozesses auf der Grundlage der Kosmologie und unter Berücksichtigung der planetaren Aspekte um eine Inversionsproblematik handelt, bei der bestenfalls eine Konzeption hoher Wahrscheinlichkeit erreichbar ist, und zwar auch nur dann, wenn die "Einmündung" in die gegenwärtige Gesamtsituation - wie im vorliegenden Falle - gewährleistet ist, eine physikalisch zwingende Lösung sich dagegen nicht erzielen läßt. Was die planetaren Aspekte anbelangt, kann man von der Tatsache

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

ausgehen, daß die Erde nun einmal der besterforschte Planet ist und jede Konzeption, die den terrestrischen Gegebenheiten nicht gerecht wird, entfällt.

Andererseits zeigt sich auf dem hier beschrittenen Wege einmal mehr, daß die Auswertungen der Ergebnisse der in verschiedenen Richtungen unternommenen Einzeluntersuchungen - zusammengefaßt - sich gegenseitig ergänzen und mit dem so entstehenden, relativ engmaschigen Netz der Zusammenhänge die Verhaltensänderungen der Materie unter planetaren Bedingungen (wie erwähnt) erkennen lassen.

Die besonderen Aspekte dieser Physik der planetaren Materie sind bekanntlich:

1. die Erfassung und Auswertung der Gesetzmäßigkeiten der Veränderungen des Bindungstyps im Gitterverband,
2. die Auswirkungen des Kristallfeldes bei steigendem Druck und ihr Einfluß auf die Bindungsverhältnisse,
3. die tiefenbedingten Umwandlungen im stofflichen Bestand,
4. die Besonderheiten der "Metallisierung" von Oxiden und der Ablauf dieses Prozesses,
5. die Grenzen, die durch die Merkmale des terrestrischen Krusten- und Obermantelbereichs hinsichtlich seiner thermischen Entwicklung gezogen sind,

um nur die wesentlichsten zu nennen. Ihrer vollen Nutzung im Rahmen der planetaren Erkundungsforschung dient, wie schon in den Vorbemerkungen angedeutet, die vorliegende Darstellung.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

6. Magnetisches Verhalten

Im Gegensatz zum Ferromagnetismus der Metalle, dessen Kennzeichen eine Parallelausrichtung der atomaren magnetischen Momente ist, werden bei den Oxiden die magnetischen Momente (μ) der Übergangsmetall-Kationen infolge ihrer größeren gegenseitigen Abstände im Gitterverband durch die Wechselwirkungen gegeneinander (antiparallel) orientiert, wie in Kap. 4. bereits erwähnt wurde. Daß die Ursache hierfür die Wechselwirkungen sind, wird gleich noch im einzelnen zu untersuchen und zu belegen sein.

Zunächst müssen hier Wechselwirkungen zwischen Kationen v e r s c h i e d e n e r Gitterlagen (AB) einerseits und solche zwischen denen g l e i c h e r Lagen (AA, BB) andererseits unterschieden werden.

Entscheidend für das resultierende magnetische Moment ($\mu_{res.}$) des Materials ist schließlich das Verhältnis der besetzten Gitterplätze je Lage (n_A/n_B): Ist diese Relation gleich 1, tritt naturgemäß vollständige Kompensation ($\mu_{res.} = 0$) ein, d. h. Antiferromagnetismus, anderenfalls bei $n_A \neq n_B$ nur Teilkompensation ($\mu_{res.} \gtrless 0$), d. h. Ferrimagnetismus. Im diamagnetischen Fall besitzen die Kationen im Gitterverband kein magnetisches Moment, weil ihre Elektronenhülle nur - im Spin kompensierte - Elektronenpaare aufweist. Hier können naturgemäß keine Wechselwirkungen entstehen.

Weitere Grundlagen für die nachfolgenden Untersuchungen sind die nachstehend zusammengefaßten Fakten der systematischen gesteinsmagnetischen und geomagnetischen Forschung:

1. Von den zahlreichen magnetischen Mineralen braucht im allgemeinen nur der in Abb. 31 dargestellte Mischungsbereich zwischen Magnetit (Fe_3O_4) - Ulvöspinell (Fe_2TiO_4) und zwischen Hämatit (α-Fe_2O_3) - Ilmenit ($FeTiO_3$) im Dreistoffsystem FeO - Fe_2O_3 - TiO_2 als der für den Krustenmagnetismus wesentliche Bereich magnetischer Gesteinsbestandteile berücksichtigt zu werden.

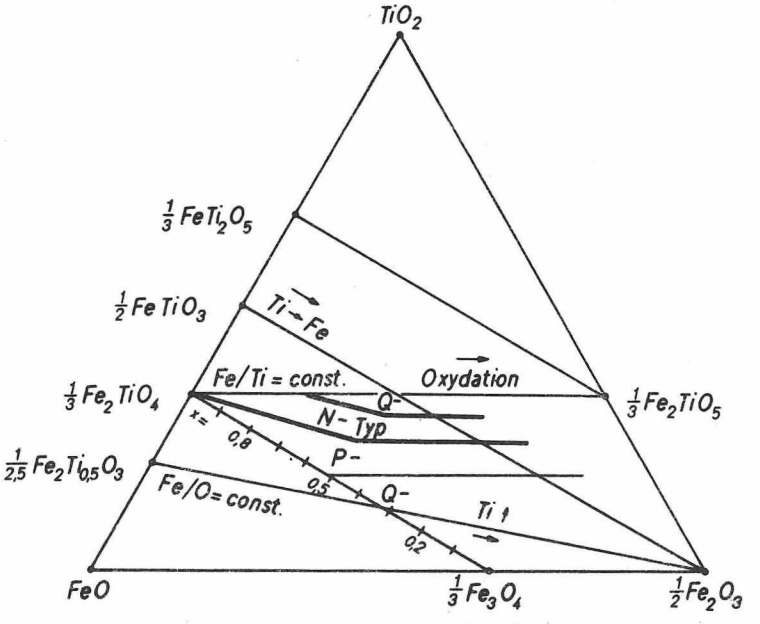


Abb. 31. Magnetische Oxide

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

2. Der magnetische Zustand dieser Gesteinskomponenten weist eine sog. "Domänen"-Struktur auf - eine Untergliederung in Bereiche mit einheitlicher Spontanmagnetisierung also -, wobei im magnetfeldfreien Falle die Orientierung der spontanen Magnetisierung von Bereich zu Bereich verschieden ist. Dies läßt sich mit Hilfe geeigneter Verfahren (BITTER-Streifen-Technik, KERR-Effekt-Nutzung) eindeutig nachweisen. Abb. 32a,b,c zeigt dies für die letztere Methode.
3. Bei Einwirkung eines äußeren Magnetfeldes (beispielsweise des terrestrischen) wird diese unterschiedliche Orientierung in Richtung des Außenfeldes verändert.
4. Das in der fluiden Kernregion durch Konvektion und Rotation entstehende magnetische Hauptfeld der Erde, das eine Intensität von ~0,5 Gauss und (rotationsbedingt) zu 95 % dipolaren Charakter aufweist, zeigt folgende - inzwischen nachgewiesene - Besonderheiten:
   a) eine Neigung der Dipolachse um 11,5°,
   b) eine säkulare Drift um 0,2°/Jahr,
   c) eine Verminderung des Dipolmoments um 7 % in den letzten 100 Jahren,
   d) einen nichtdipolaren Anteil von 5 % und
   e) Feldumkehrprozesse, die mit dem Durchlaufen eines Intensitätsminimums verknüpft sind.
5. Bei steigender Temperatur wird der ursprüngliche ferrimagnetische Zustand bei Erreichen des CURIE-Wertes (T_C) in die paramagnetische Phase übergeführt. Da diese "Auslöschung" spätestens bei 675 °C eintritt, sind die gesteinsmagnetischen Phänomene lediglich auf den Krustenbereich begrenzt.

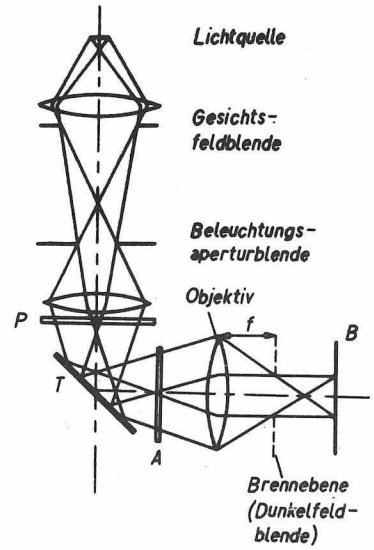
Im vorgegebenen Rahmen planetarer Bedingungen interessieren außer den Auswirkungen der Temperatur vor allem auch die des Druckes, die sich naturgemäß auch auf die Stabilität der magnetischen Gesteinskomponenten erstrecken müssen. Die Abb. 33a,b zeigen dies für die beiden Mischungsreihen (a) Magnetit (Fe_3O_4) - Ulvöspinell (Fe_2TiO_4) und (b) Hämatit (α-Fe_2O_3) - Ilmenit ($FeTiO_3$) auf Grund von Hochdruckuntersuchungen (KAWAI). Hierbei ergibt sich eindeutig, daß die titanhaltigen Komponenten (Fe_2TiO_4, $FeTiO_3$) die stabileren Bestandteile sind. Ihr erster, sofort erkennbarer Unterschied gegenüber Magnetit und Hämatit (nämlich hinsichtlich der Bruttoformel) ist die Substitution von Fe durch Ti. Ein weiterer Unterschied ergibt sich erst aus der Auswertung elektrischer Leitfähigkeitsuntersuchungen (JONKER, VAN HOUTEN), die ausweist, daß die titanhaltigen Komponenten wesentlich niedrigere spezifische elektrische Widerstände haben; der Unterschied zwischen Ilmenit und Hämatit beträgt z. B. 10^6 Ohm.

Da es sich bei allen diesen Oxiden um Ionengitter handelt, ist dies sofort verständlich, weil Leitfähigkeit hier die Möglichkeit einer sog. Austausch-Elektronenleitung (hopping events)*) voraussetzt, die wiederum nur bei ungleichwertigen Kationen ausgelöst werden kann.

Daß der Unterschied zwischen Ilmenit und Hämatit 6 Größenordnungen beträgt, hat seinen Grund in folgenden Gegebenheiten: Der rhomboedrische Gitterverband des α-Fe_2O_3 enthält nur dreiwertige Ferri-Ionen (Fe^{III+}), um so das Ladungsgleichgewicht je Molekül

*) Näheres in Kap. 7.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



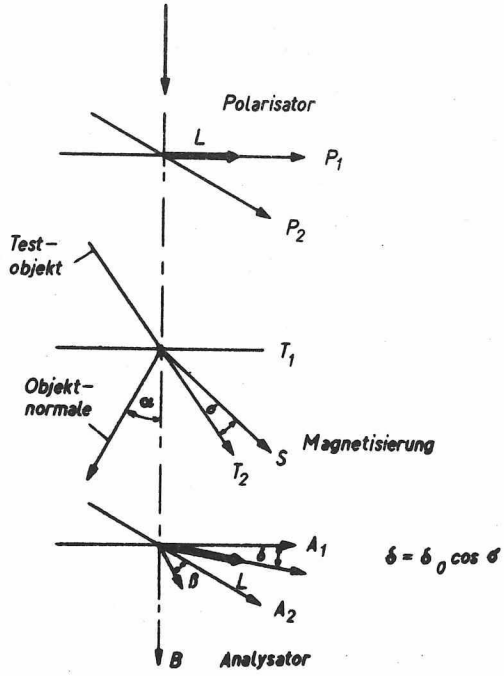


Abb. 32a,b. KERR-Methode

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

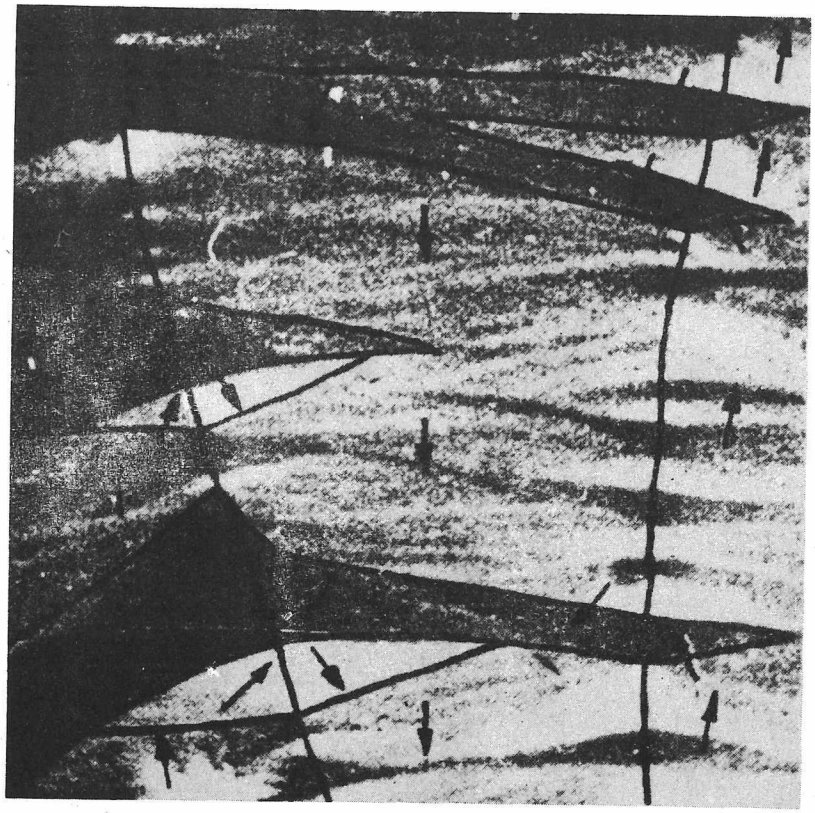


Abb. 32c. KERR-Methode

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

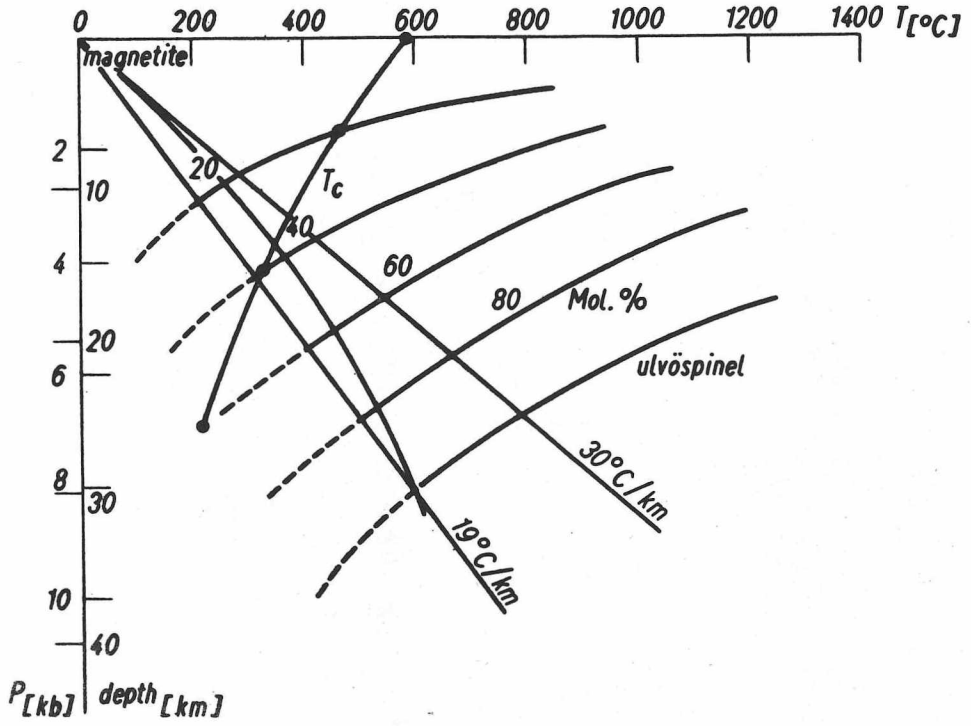


Abb. 33a. Stabilität der Titanomagnetite

$$Fe_2^{III+}O_3^{II-}: \quad 2(III^+) + 3(II^-) = 0$$

zu gewährleisten; der Ilmenit dagegen setzt nach obigem Ungleichwertigkeit voraus, hier gilt daher

$$Fe^{II+}Ti^{IV+}O_3^{II-}: \quad II^+ + IV^+ + 3(II^-) = 0 \,.$$

Beim Magnetit sind die Verhältnisse etwas anders gelagert; hier kann das Ladungsgleichgewicht ohnehin nur mit ungleichwertigen Kationen erreicht werden, denn für Fe_3O_4 folgt mit

$$Fe^{III+}: \quad 3(III^+) + 4(II^-) > 0 \,,$$

$$Fe^{II+}: \quad 3(II^+) + 4(II^-) < 0 \,.$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

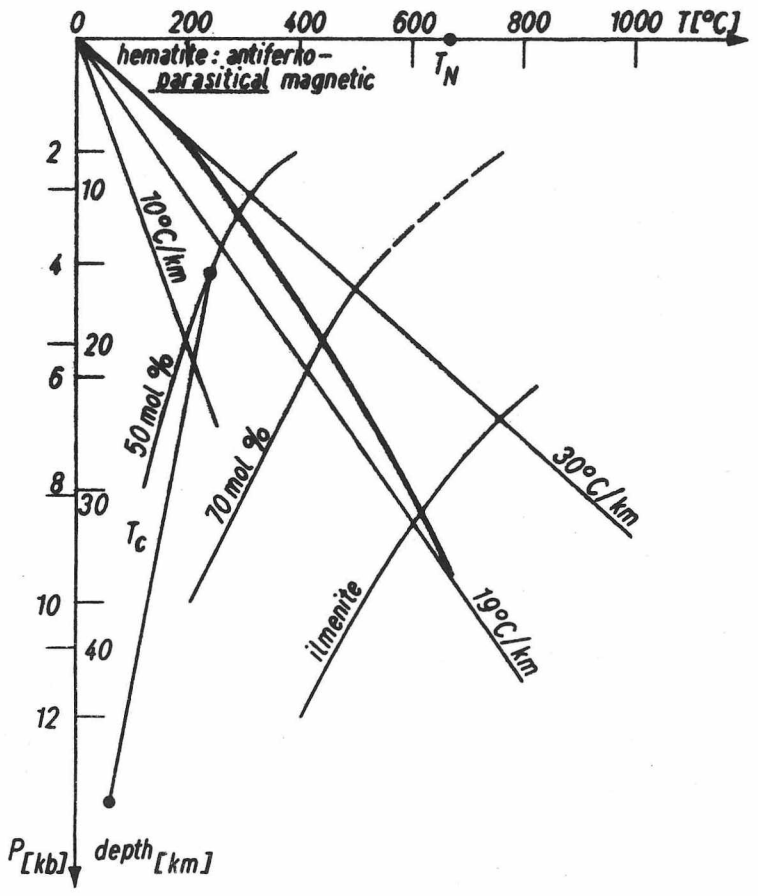


Abb. 33b. Stabilität im Hämatit-Ilmenit-Bereich

Die Strukturformel des spinellsymmetrischen Magnetits lautet daher

$$8[Fe_A^{III+}\{Fe^{II+} + Fe^{III+}\}_B\, O_4^{II-}]$$

für die Elementarzelle, wobei die Ladungsgleichgewichtsbedingung naturgemäß erfüllt wird:

$$8[2(III^+) + II^+ + 4(II^-)] = 0 .$$

Aus diesen Gründen besitzt der Magnetit im Gegensatz zum Hämatit ohnehin eine gewisse elektrische Leitfähigkeit, die bei Fe_2TiO_4 nur noch erhöht wird.

In beiden Fällen werden somit die Ferri-Ionen durch Ferro-Ionen ersetzt. Die Elektronenkonfiguration der letzteren ist bekanntlich Fe^{II+}: $3d^6$ (vgl. Kap. 4.), die der ersteren Fe^{III+}: $3d^5$.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Der Zustand $3d^5$ ist im High-spin state stärker stabilisiert, wie aus Untersuchungsergebnissen an Oxiden mit dreiwertigem Fe (ORGEL u. a.) erkennbar ist; die hier weniger stabile $3d^6$-Konfiguration ist daher "anfälliger" gegenüber Druckeinflüssen, denen sie sich allerdings andererseits durch den Übergang in den Low-spin state mit kovalenter Bindung (s. Kap. 4.) besser anpassen kann als der $3d^5$-Zustand. Hierauf beruht die höhere Stabilität der titanhaltigen magnetischen Oxide.

In magnetischer Hinsicht schließlich ergeben sich durch den Titangehalt folgende Unterschiede:

Magnetit: ferrimagnetisch,
Ulvöspinell: antiferromagnetisch,
Hämatit: antiferromagnetisch,
Ilmenit: ferrimagnetisch (im Bereich $\{0,8\cdots0,5\}FeTiO_3$).

Dies wiederum beruht auf dem Umstand, daß die Elektronenkonfiguration des vierwertigen Titans Ti^{IV+}: $3d^0$ im Spin kompensiert und daher diamagnetisch ist, wodurch Wechselwirkungen mit den von ihm besetzten Gitterplätzen entfallen.

Als nächstes Untersuchungsobjekt muß der CURIE-Temperatur-Bereich folgen, da er als Obergrenze des magnetischen Zustandes besonderes Interesse verdient.

Die Umwandlung Ferrimagnetismus - Paramagnetismus ist eine Phasenumwandlung 2. Art. Definitionsgemäß sind hier die thermodynamischen Potentiale der Phasen und auch ihre ersten Ableitungen gleich, wohingegen die zweiten Ableitungen Unstetigkeiten aufweisen. Der magnetische Zustand kann daher im Umwandlungsbereich mit Hilfe des thermodynamischen Potentials

$$\Phi(T, P, J) = \Phi_o + a\{J/J_o\}^2 + b\{J/J_o\}^4 + \cdots - H\{J/J_o\}$$

beschrieben werden, wobei H das äußere Magnetfeld und $a(T,P)$, $b(T,P)$ die thermodynamischen Konstanten kennzeichnen. Die Magnetisierung J besteht aus der Spontanmagnetisierung J_s im Feld $H = 0$ und der im Feld $H \neq 0$ bewirkten wahren Magnetisierung J_p (Paraprozeß). Im Gleichgewicht $\partial\Phi/\partial J = 0$ folgt daraus die Beziehung

$$A + B(J_s + J_p)^2 = H/(J_s + J_p)$$

mit $A = 2a(J/J_o)$ und $B = 4b(J/J_o)^3$, die in Abb. 34 dargestellt ist. Für $A = 0$ entspricht die Temperatur dem CURIE-Wert T_C, für $A < 0$ ist $T < T_C$ und damit die spontane Magnetisierung stabil, für $A > 0$, d. h. $T > T_C$, dagegen instabil. B ist stets größer als Null.

Für die paramagnetische Suszeptibilität ergibt sich

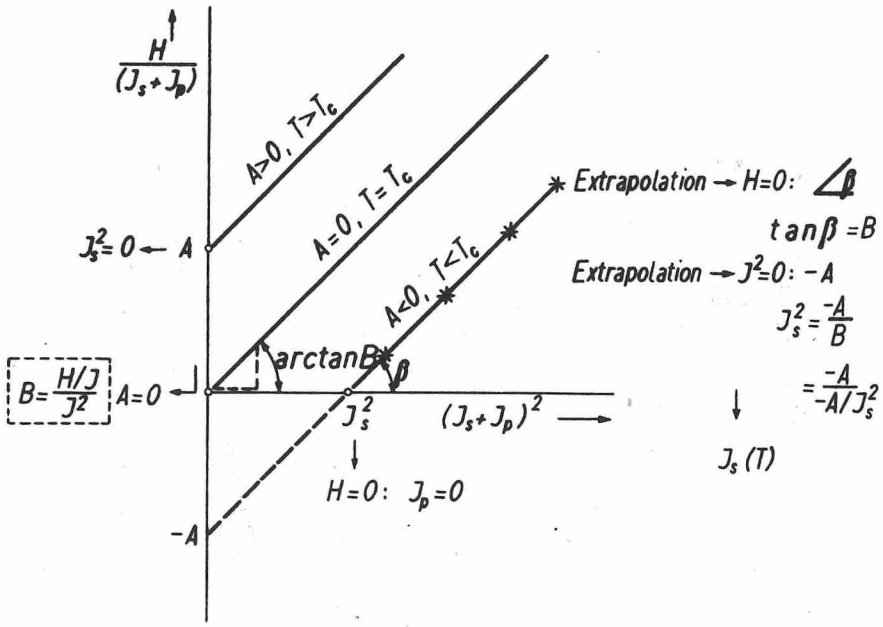
$$\chi_p = 1/\{A + 3B(J_s + J_p)^2\} .$$

Mit $J_s = 0$ oberhalb der CURIE-Temperatur folgt daraus

$$\chi_p = 1/\{A + 3BJ_p^2\}.$$

Für die Anfangssuszeptibilität des Paraprozesses erhält man daher mit $H = 0$, $T > T_C$, $J_s = 0$, $J_p = 0$:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



Schematische Darstellung der
Abhängigkeiten H/J von J^2
entsprechend der Methode der
thermodynamischen Koeffizienten
$A + BJ^2 = H/J$

Abb. 34. Methode der thermodynamischen Koeffizienten

$$(\chi_p)_{H=0} = 1/A$$

und für $T < T_C$, $J_s^2 = -A/B$, $J_p = 0$:

$$(\chi_p)_{H=0} = -1/2A \; .$$

Untersuchungsergebnisse mit dieser Methode der thermodynamischen Koeffizienten zeigen Abb. 34a,b,c,d für Magnetit und Abb. 35a,b für Titanomagnetit. Einen Vergleich dieser Methode mit Meßergebnissen einer Präzisionsthermomagnetwaage ermöglicht Abb. 34c. Der schwanzförmige Auslauf der Thermomagnetwaagenkurve, der bei der Methode der thermodynamischen Koeffizienten fehlt, beruht auf Fremdanteilen im natürlichen Magnetit. Er läßt sich mit Hilfe des GAUSSschen Verteilungsgesetzes für Subregionen erfassen:

$$J_s^2(T - T_C) = \frac{c}{\varepsilon_f\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty e^{-(\Delta T_{cf})^2/2(\varepsilon_f)^2} (T_{cf} - T)\, d\Delta T_{cf} \; .$$

Mit $\varepsilon_{fremd} = 0$ mündet die Kurve parabelförmig in den CURIE-Wert T_C ein; für wachsende ε_{fremd}-Werte entsteht und wächst der Auslaufbereich.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

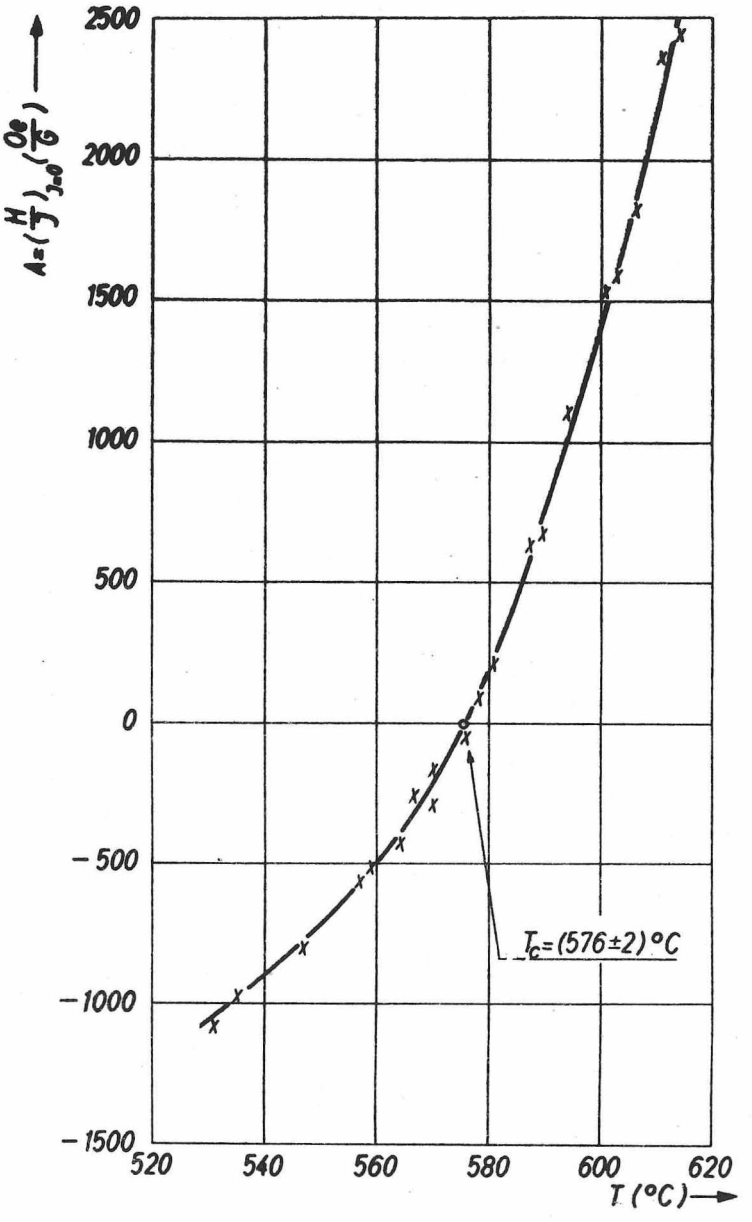


Abb. 34a. Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Koeffizienten A von Kiruna-Magnetit (kompakte Probe)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

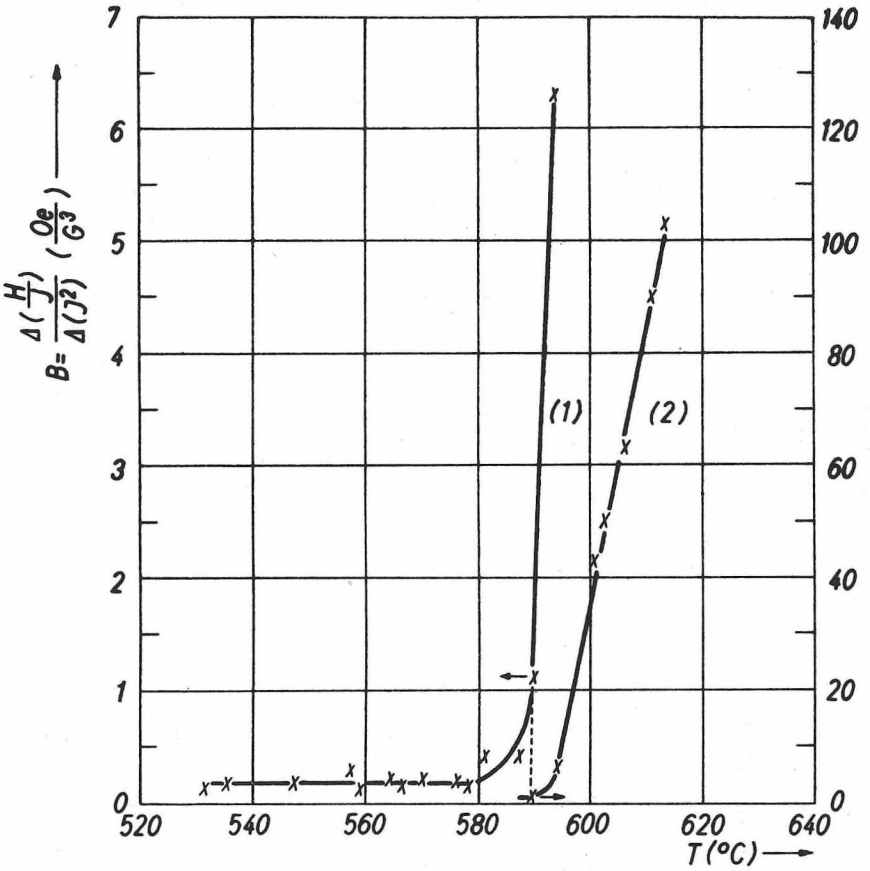


Abb. 34b. Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Koeffizienten B von Kiruna-Magnetit (kompakte Probe)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

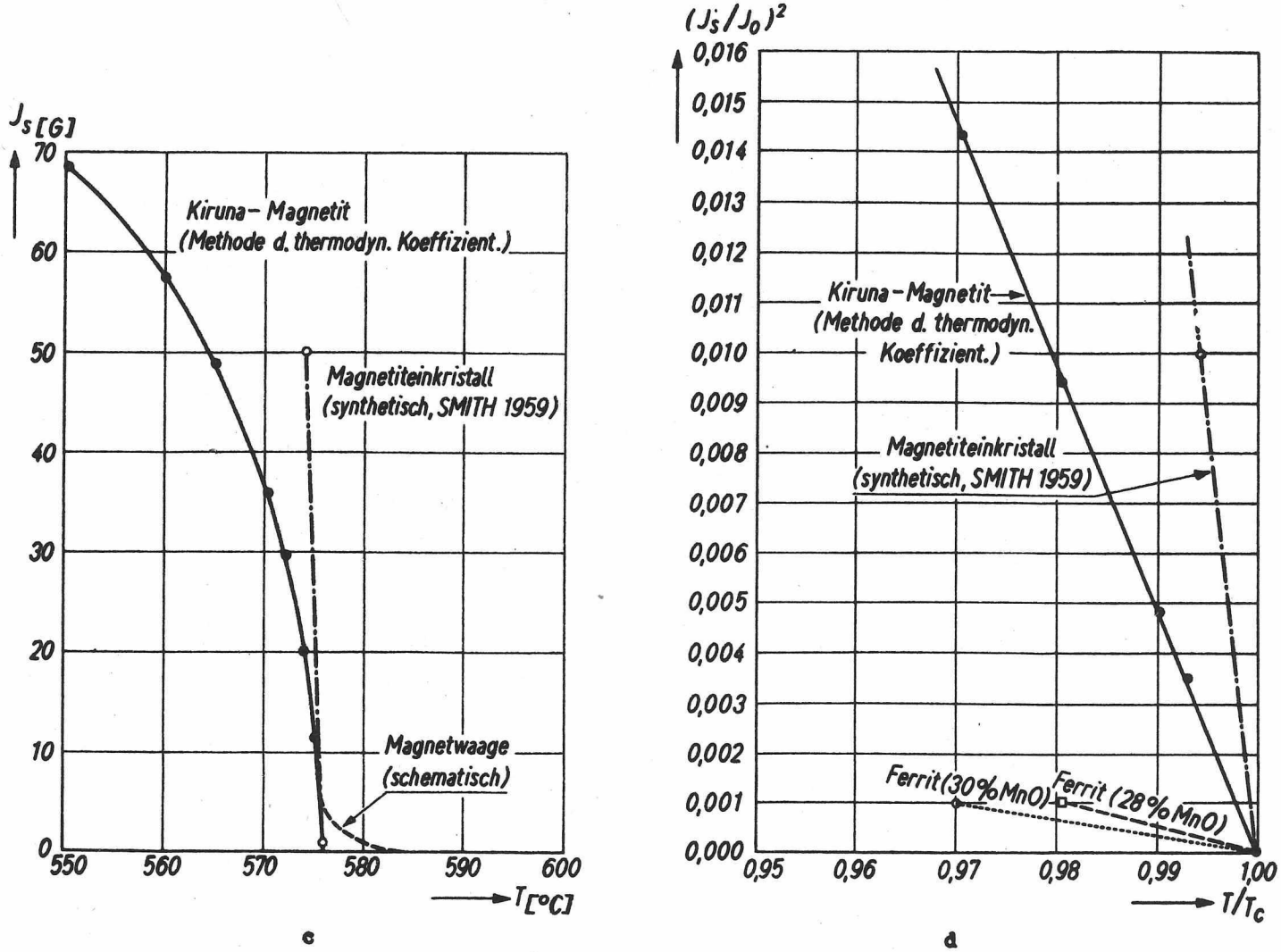


Abb. 34c,d. Einmündung in die CURIE-Temperatur

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

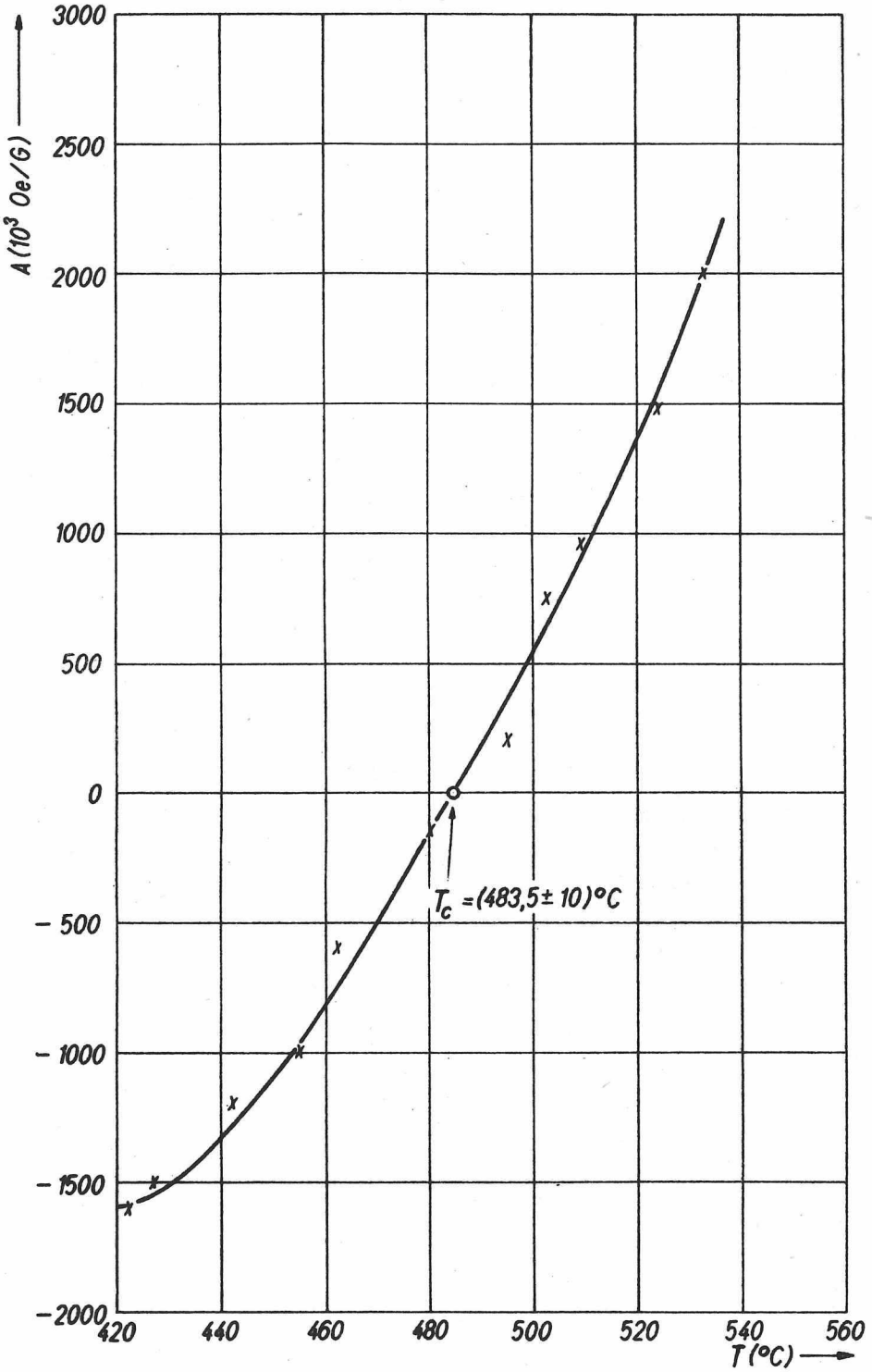


Abb. 35a. Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Koeffizienten A von Titanomagnetitpulver

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

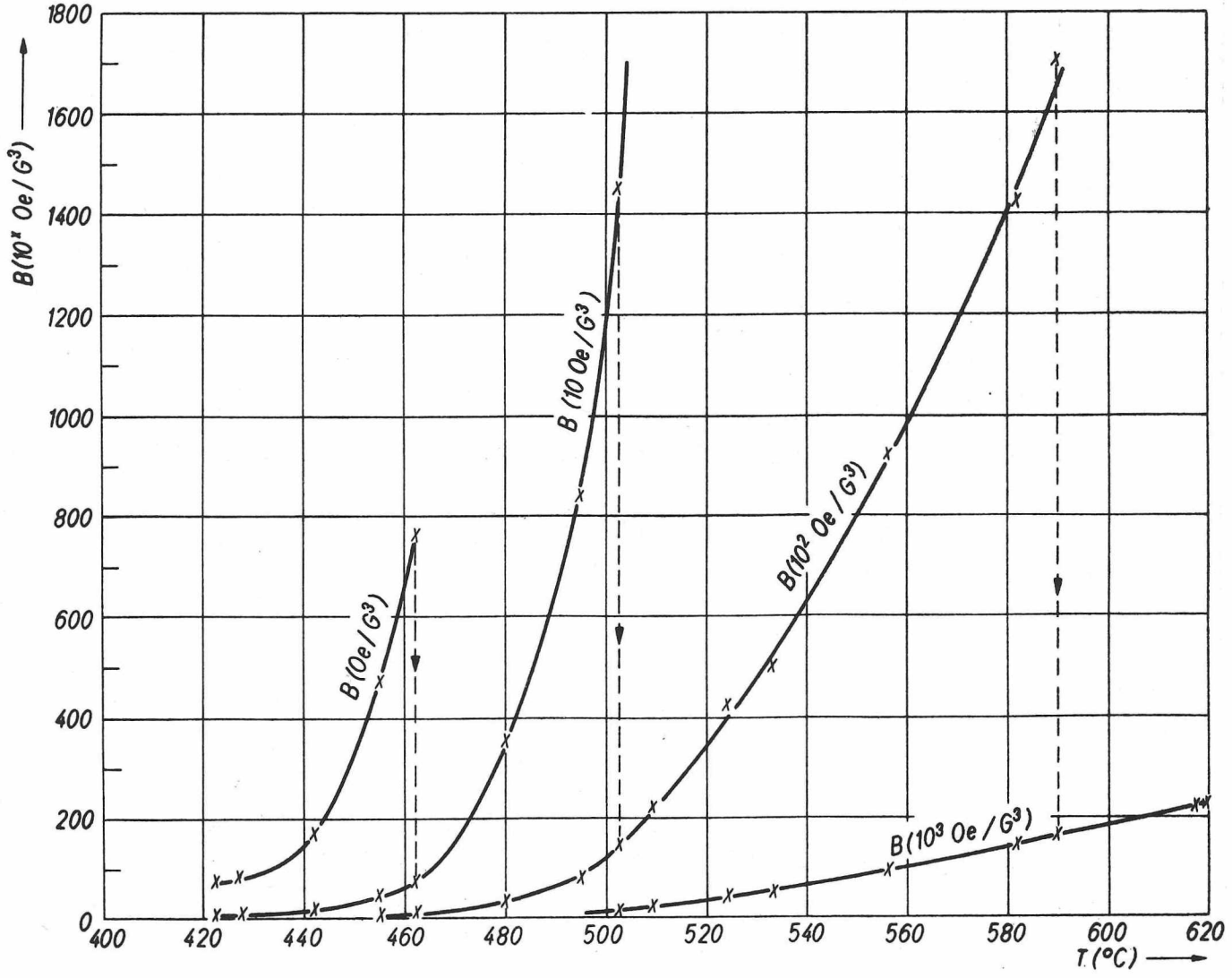


Abb. 35b. Temperaturabhängigkeit des thermodynamischen Koeffizienten B von Titanomagnetitpulver

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die Auswertung des Kurvenverlaufs bei Untersuchungen mit der Präzisionsthermomagnetwaage läßt somit erkennen, daß man bei natürlichen magnetischen Oxiden mit einem CURIE-Temperatur - B e r e i c h rechnen muß, da Schwankungen in der Zusammensetzung (bei der planetaren Materie) unvermeidlich sind. Diese Information geht bei der Methode der thermodynamischen Koeffizienten verfahrensbedingt verloren, wenn auch nicht ganz; sie markiert sich hier lediglich in einer Verminderung der Abfallsteilheit, wie es Abb.34d verdeutlicht.

Für das Verständnis der thermischen Magnetisierung der Eruptivgesteine, die bei der Abkühlung durch den CURIE-Bereich den magnetischen Bestandteilen aufgeprägt wird und die stabilste Form der verschiedenen Magnetisierungsarten darstellt, ist es besonders wichtig, den Ablauf dieses Prozesses in all seinen Einzelheiten erfassen zu können und auszuwerten. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, weitere physikalische Parameter - außer der Magnetisierung - zur Untersuchung zu nutzen, die ebenso wie sie im CURIE-Temperatur-Bereich starke Veränderungen aufweisen, wie die spezifische Wärme und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Ein solches Verfahren ist die Differentialthermoanalyse (DTA), bei der bei sorgsamer Erwärmung von Testmaterial und inerter Vergleichssubstanz im synchronen Temperaturverlauf Veränderungen im Testmaterial, die Wärme freisetzen, exotherme Peaks auslösen, dagegen Phasenübergänge, bei denen Wärmeenergie verbraucht wird, zu endothermen Peaks führen.

Im einzelnen lassen sich die Vorgänge in folgender Weise ableiten: Für die Wärmekapazität bei konstantem Druck c_p gilt bekanntlich

$$c_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left\{\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right\}_p = T \frac{\partial S}{\partial T} ,$$

für das thermodynamische Potential im CURIE-Temperatur-Bereich - abgewandelt -

$$\Phi(T) = \Phi_o + \underbrace{a'(T - T_C)}_{a} J^2_{rel.} + bJ^4_{rel.} + \cdots ,$$

mithin für den Gleichgewichtszustand

$$\frac{\partial \Phi}{\partial J_{rel.}} = 2a'(T - T_C)J_{rel.} + 4bJ^3_{rel.} = 0$$

und für die Temperaturabhängigkeit der relativen Magnetisierung $J_{rel.}$

$$J^2_{rel.} = -\frac{a'}{2b}(T - T_C) .$$

Für die Entropie gilt andererseits

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \underbrace{-\frac{\partial \Phi_o}{\partial T}}_{S_{paramagn.}} - a'J^2_{rel.} ,$$

so daß für c_p folgt:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$c_P = \underbrace{-T \frac{\partial^2 \Phi_o}{\partial T^2}}_{c_{P_{T > T_C}}} - a' T \frac{\partial (J^2)}{\partial T}$$

und schließlich für die CURIE-Temperatur

$$\Delta c_P = \frac{a'^2}{2b} T_C \, .$$

Der letzte Faktor

$$\frac{\partial (J^2)}{\partial T} = - \frac{a'}{2b}$$

sollte hiernach bis zum CURIE-Wert monoton zunehmen, um dort sprunghaft auf Null abzufallen. Dieser Sprung der Wärmekapazität um Δc_P, d. h. das unstetige Verschwinden des c_P-Maximalwertes am CURIE-Wert, ist jedoch bei natürlichen Mineralen nicht zu beobachten. Das bedeutet: Der Übergang zum paramagnetischen Zustand erfolgt nicht abrupt, sondern kontinuierlich - in Übereinstimmung mit der (auf anderem Wege gewonnenen) Erkenntnis, daß der Ferrimagnetismus in der Nähe des T_C-Wertes beginnt, in Inselbereiche zu zerfallen, die sich erst oberhalb T_C nach weiterer "Schrumpfung" auflösen.

Diese Verhältnisse lassen sich auch auf Antiferromagnetika übertragen; hierzu ist lediglich die Berücksichtigung der Magnetisierung der Lagen (A und B) erforderlich, da hier ja keine resultierende Magnetisierung existiert. Für das thermodynamische Potential ist daher zu schreiben:

$$\Phi = \Phi_o + \frac{\alpha_1}{2} \left\{ \frac{(\sigma_A)^2_T}{(\sigma_o)^2} + \frac{(\sigma_B)^2}{(\sigma_o)^2} \right\} - \alpha_2 \frac{(\sigma_A)_T (\sigma_B)_T}{(\sigma_o)^2} + \frac{\beta}{2} \left\{ \frac{(\sigma_A)^4_T}{(\sigma_o)^4} + \frac{(\sigma_B)^4_T}{(\sigma_o)^4} \right\} + \dots ,$$

woraus ein analoger Δc_P-Wert folgt.

Da nun - wie in Abschnitt 3.1. bereits abgeleitet - der thermische Volumenausdehnungskoeffizient α_V ebenfalls von der spezifischen Wärme beeinflußt wird, ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Untersuchung des CURIE-Temperatur-Bereiches.

Für die Bestimmung des temperaturbedingten Ausdehnungsverhaltens magnetischer Oxide erscheint (aus verschiedenen Gründen) die sog. KOSSEL-Methode als die günstigste, bei der die Auslösungszentren der zur Messung genutzten Röntgenstrahlung in das Innere des Testmaterials verlagert werden. Das Verfahren eignet sich vor allem für polykristallines Testmaterial, wobei die einzige hierfür zu beachtende Bedingung ist, daß die Kristallitgrößen in der Größenordnung des Brennfleckdurchmessers des fokussierten Elektronenstrahls liegen, der die Auslösung der Röntgeneigenstrahlung bewirkt. Die Linienbreite der KOSSEL Kreise auf dem Planfilm wird im wesentlichen durch diesen Brennfleckdurchmesser beeinflußt, da die Eindringtiefe des Elektronenstrahls nur gering ist, wie Abb. 36a,b,c verdeutlicht. Das Verhältnis der Eigenstrahlungsintensitäten zur Intensität des Bremskontinuums wird naturgemäß mit zunehmender Temperatur ungünstiger, und zwar für die verschiedenen KOSSEL-Reflexe in unterschiedlichem Grade, wodurch die Auswahl der Interferenzen mitbestimmt wird. Die differenzierte BRAGG-Gleichung

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

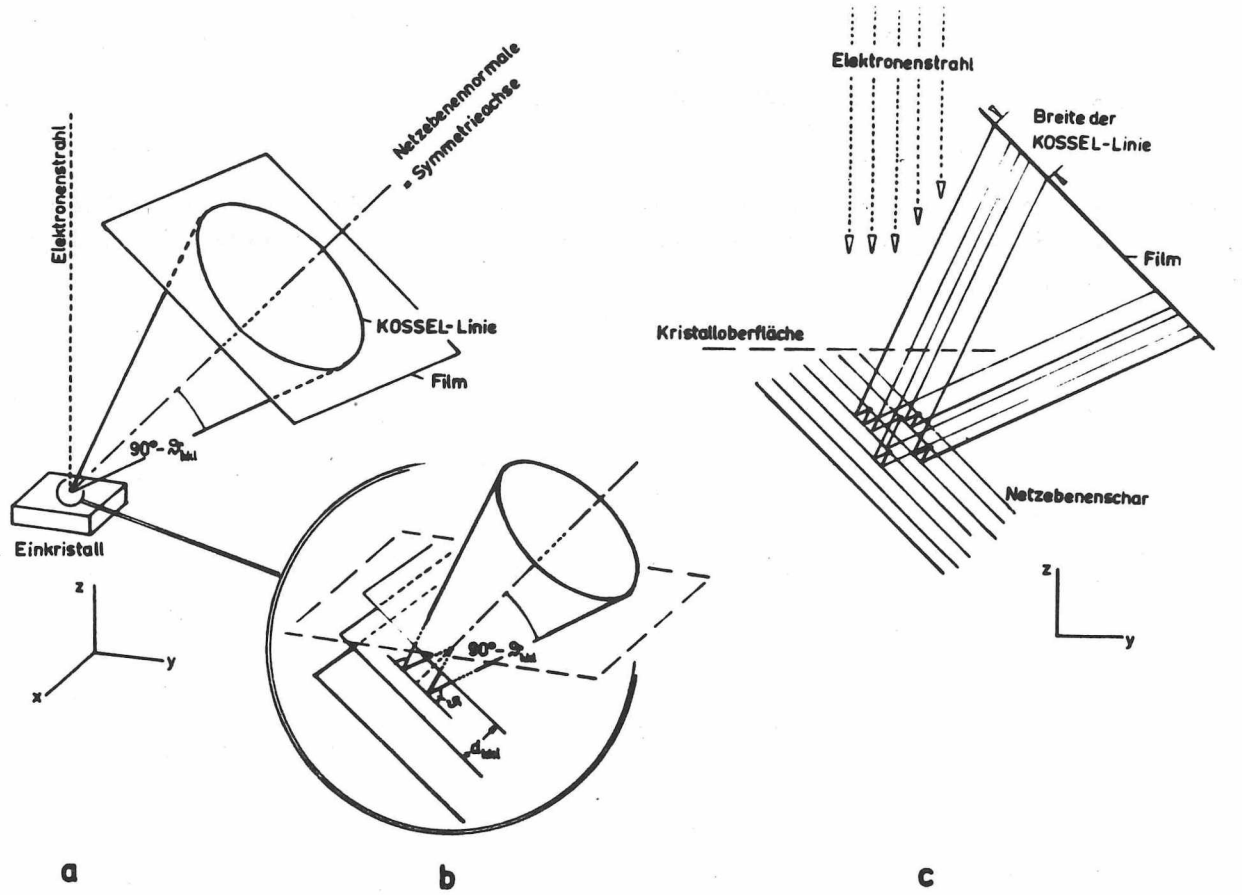


Abb. 36a,b,c. KOSSEL-Methode

$$\frac{da_o}{a_o} = \cot \vartheta \, d\vartheta$$

(vgl. Abschnitt 5.3.) läßt erkennen, daß Reflexe hoher Indizes empfindlicher auf Veränderungen der Gitterkonstanten (a_o) reagieren als niedrig indizierte.

Schließlich werden zur Auswertung Überschneidungen der KOSSEL-Kreise - Linienkoinzidenzen also - benötigt, weil dann der BRAGG-Winkel gemäß der Beziehung

$$\tan \vartheta = \frac{2r_K}{s} \sin(2 \arctan \frac{2h}{s})$$

bestimmbar ist, wobei s die Sehne des Betrachtungskreises, r_K seinen Radius und h_s die Kreissegmenthöhe kennzeichnen. Aus diesen Gründen eignen sich für den Hoch-

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

temperatur-Bereich besonders die Koinzidenzen (008) + (220) mit (440), wie in Abb. 37 dargestellt. Die Auswertung erfolgt dann anhand der Darstellung in Abb. 38 mit Hilfe der cos-Sätze und Additionstheoreme auf Grund der Beziehungen

$$\cos \eta = \frac{\cos \alpha \sin \psi}{\sqrt{\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \psi}},$$

$$\cos \varkappa = \frac{\cos \beta \sin \psi}{\sqrt{\cos^2 \alpha + \cos^2 \beta - 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \psi}}.$$

Der Schnittpunkt der gemeinsamen Sehne der Reflexe (hkl) und (HKL) mit der Verbindungslinie der Kegelachsen ist der Koinzidenzpol [uvw]. Seine Indizes bestimmen sich gemäß den Beziehungen

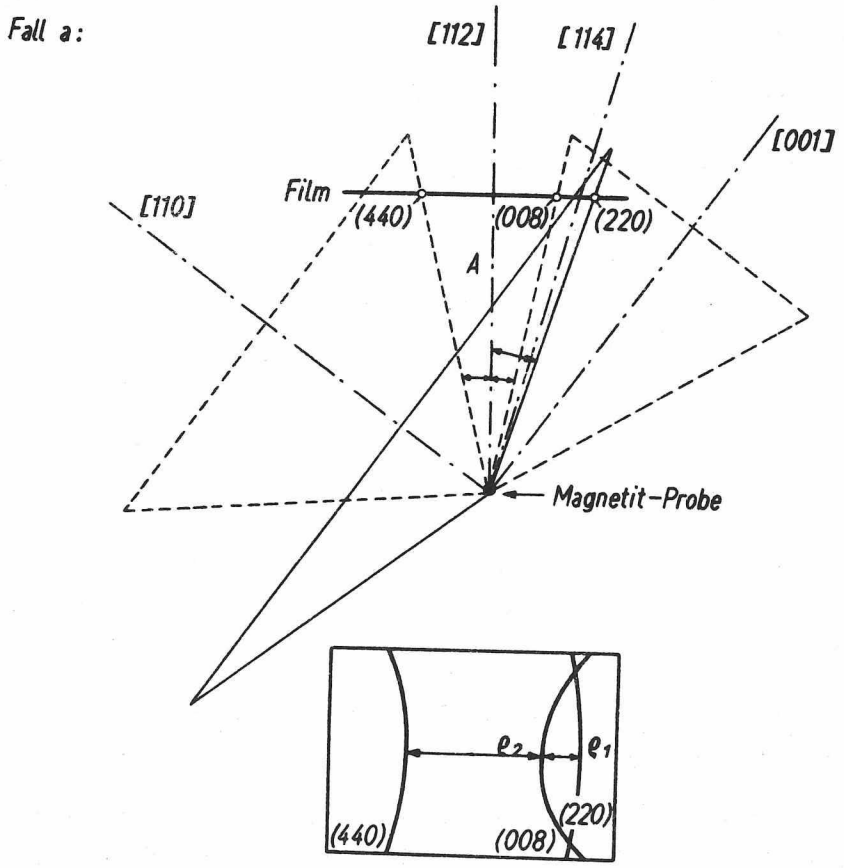


Abb. 37. Koinzidenzen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

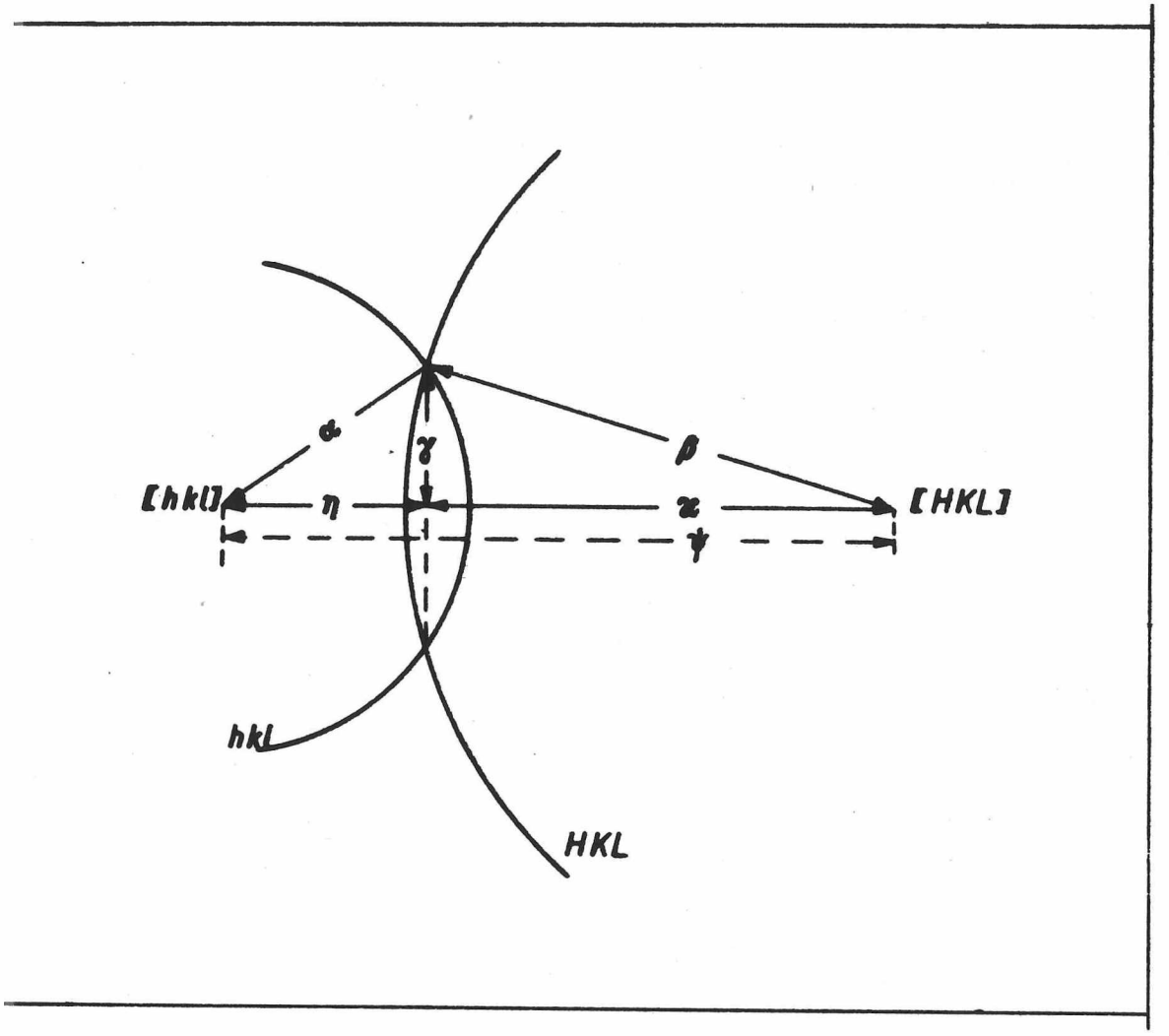


Abb. 38. Auswertung

$$\cos\eta = \frac{hu + kv + lw}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(u^2 + v^2 + w^2)}},$$

$$\cos\varkappa = \frac{Hu + Kv + Lw}{\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)(u^2 + v^2 + w^2)}}$$

und der Zonengleichung

$$\begin{vmatrix} h & k & l \\ H & K & L \\ u & v & w \end{vmatrix} = 0 .$$

Hieraus folgt im vorliegenden Fall [114] bzw. [112].

Die eigentliche Gitterkonstantenbestimmung in Abhängigkeit von der steigenden Temperatur erfolgt anhand der Abstände ϱ_1 und ϱ_2 (vgl. Abb. 37) aus dem Verhältnis ϱ_1/ϱ_2. Am [112]-Pol stehen sich die beiden Reflexe (008) und (440) konvex gegenüber. Dieses Reflexpaar wird gegen die beiden (konkav zueinander stehenden) Reflexe (008) und (220) "ausgespielt". Für Fe_3O_4 folgt mit dieser Koinzidenzsituation:

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\frac{\varrho_1}{\varrho_2} = \frac{\tan(\arccos \frac{2}{\sqrt{6}} - \arccos 4 \frac{\lambda'}{a_o}) - \tan(\arccos \sqrt{2} \frac{\lambda'}{a_o} - \arccos \frac{1}{\sqrt{3}}}{\tan(\arccos \frac{2}{\sqrt{6}} - \arccos 4 \frac{\lambda'}{a_o}) + \tan(\arccos \frac{1}{\sqrt{3}} - \arccos 2 \sqrt{2} \frac{\lambda'}{a_o})} .$$

Die Auswertung dieser und weiterer Koinzidenzsituationen, z. B. (008) und (440) gegen (404) und (044), macht den anomalen Verlauf des thermischen Volumenausdehnungskoeffizienten im CURIE-Temperatur-Bereich erkennbar, den Abb. 39 wiedergibt.

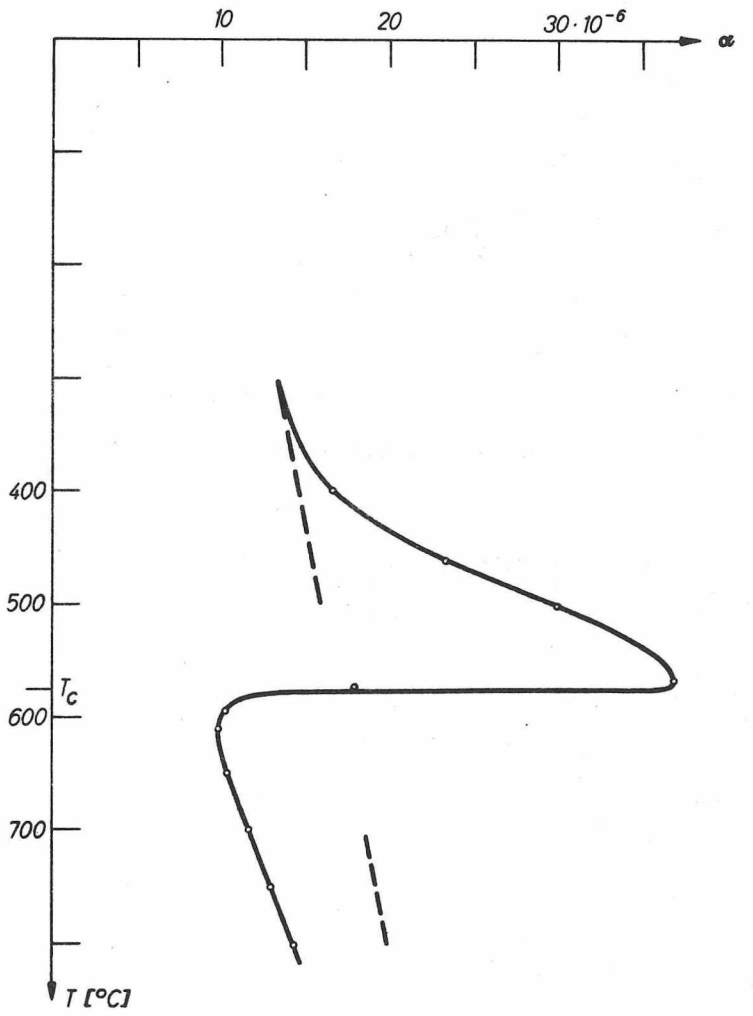


Abb. 39. $\alpha = f(T)$ im T_C-Bereich

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Diese Methode der Gitterquellen-Interferenzen - wie man die KOSSEL-Linien-Technik auch bezeichnen kann - liefert darüber hinaus die Möglichkeit, Veränderungen in den Gitterdefektkonzentrationen zu erkennen. Hierfür müssen allerdings die vorstehend behandelten Untersuchungen, die in erster Linie der Klärung der Verhältnisse im CURIE-Temperatur-Bereich terrestrischer Gesteinsmaterie dienten, ergänzt werden durch dilatometrische Längenmessungen ($\Delta L/L$).

Beide Verfahren führen nämlich im Hochtemperaturbereich keineswegs zu gleichen Ergebnissen, wie zuerst SIMMONS und BALLUFFI nachwiesen. Die makroskopischen Längenänderungen $\Delta L/L$ übertreffen bei steigenden Temperaturen die $\Delta a_o/a_o$-Werte, die auf der Grundlage der Gitterquellen-Interferenzen gewonnen werden. Das beruht darauf, daß Gitterleerstellen, die durch Diffusion von Gitterpartikeln zur Oberfläche entstehen, das Volumen vergrößern, so daß die dilatometrische Methode ihre Auswirkungen registriert, während die Röntgeninterferenzen sie nicht erfassen.

Solche ergänzenden Untersuchungen, im vorliegenden Fall am Magnetit (Fe_3O_4), haben gezeigt, daß der umgekehrte Fall bei den Gitterdefekten vom FRENKEL-Typ eintritt. Die Besetzung von Zwischengitterplätzen bewirkt eine Kompression der angrenzenden Gitterregion, so daß keine Volumenvergrößerung eintritt. Hier sind es die Gitterquellen-Interferenzen, die den Nachweis erbringen, während die Dilatometermethode sie nicht erfaßt. Daraus ergibt sich die nachstehende Beziehung für die Defektkonzentrationen:

$$c_L - c_Z = 3\{\frac{\Delta L}{L} - \frac{\Delta a_o}{a_o}\} .$$

Noch einmal zurück zu den Verhältnissen im CURIE-Temperatur-Bereich. Einen besonders komplizierten und instruktiven Fall liefern Untersuchungen am Maghemit (γ-Fe_2O_3) - der ersten Oxydationsstufe des Magnetits (Fe_3O_4) - wegen seiner fehlordnungsbedingten Instabilität, auf die bereits in Kap. 4. eingegangen wurde.

Wie das in Abb. 40 wiedergegebene Diagramm von Messungen mit der Präzisionsthermomagnetwaage zeigt, geht der normalerweise ferrimagnetische Maghemit bei Erwärmung auf 700 °C vollständig in den antiferromagnetischen Hämatit (α-Fe_2O_3) über, wie man mit Röntgenfeinstrukturanalysen bei steigenden Temperaturen leicht nachweisen kann. Im magnetothermischen Diagramm zeigt sich das daran, daß der Abkühlungsvorgang exakt in der Abszisse (d. h. $J_{res.} = 0$) verläuft. DTA- und Röntgenfeinstrukturanalysen andererseits weisen nach, daß der γ-α-Übergang bei 545 °C erfolgt. Dieser Tatbestand, d. h. die Unmöglichkeit der direkten meßtechnischen Bestimmung der CURIE-Temperatur des Maghemits wegen seiner Instabilität und des infolgedessen vorausgehenden γ-α-Übergangs und andererseits die unbefriedigenden Extrapolationsmöglichkeiten mit Hilfe theoretisch abgeleiteter Modellvorstellungen, legt es nahe, einen anderen Weg zu suchen, der einen indirekten, aber gesicherten Schluß gestattet.

Die strukturelle Instabilität des Maghemits läßt sich bekanntlich durch den Einbau von Fremdanteilen (Li, Mg, Al, ...) in die Leerstellen des Spinellgitters beseitigen. Man kann dies unschwer realisieren durch Abbrennen von Eisenelektroden mit definierten Fremdanteilen unter Sauerstoffstrom im Lichtbogen. Solche Versuche (SCHRADER, ENKE) mit entsprechenden Untersuchungen anhand der Präzisionsthermomagnetwaage haben gezeigt, daß

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

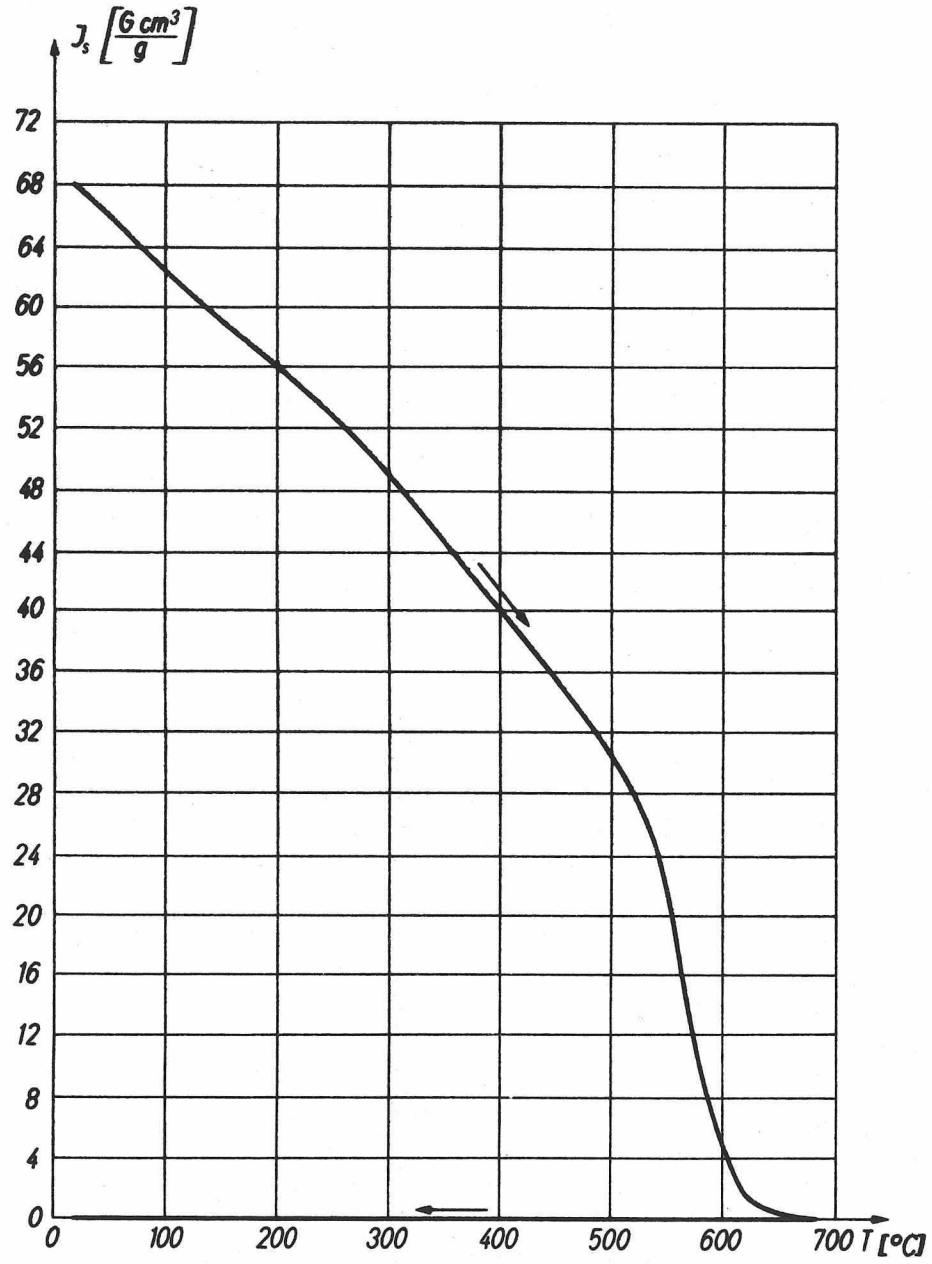


Abb. 40. Maghemit ⟶ Hämatit-Übergang

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

die T_C-Werte der in dieser Weise stabilisierten γ-Eisen(III)-Oxide exakt bestimmbar sind, wie das in Abb. 41 wiedergegebene Diagramm von beispielsweise $LiFe_5O_8$ zeigt (1 mA/mg ≙ 31,524 G cm^3/g). Hier ist noch zu berücksichtigen, daß der Fremdanteil (Li) die Leerstellen (□) des reinen γ-Fe_2O_3 überkompensiert, um so im Verlauf des Stabilisierungsprozesses das erforderliche Ladungsgleichgewicht zu gewährleisten:

$$\text{Maghemit:}\quad Fe_{8_A}^{III+}\{Fe_{5,33}^{III+}\ \underset{\square\,2,67}{}\ Fe_8^{III+}\}_B\ O_{32}^{II-}\ ,$$

$$LiFe_5O_8:\quad Fe_{8_A}^{III+}\{Fe_4^{III+}\ Li_4^{+}\ Fe_8^{III+}\}_B\ O_{32}^{II-}\ .$$

Die Überkompensation bewirkt, daß bei 25 % der B-Lagen Ferri-Ionen (Fe^{III+}) durch diamagnetische Lithium-Ionen (Li^+) verdrängt werden. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Fe^{III+}-Ionen der Lagen A und B im Spinellgitter, die den T_C-Wert festlegen, in gleichem Maße verringert. Hieraus folgt ein CURIE-Wert von 650 °C und für γ-Fe_2O_3 von 675 °C entsprechend dem Wert für Hämatit (α-Fe_2O_3), der - weil es sich im letzteren Fall um ein Antiferromagnetikum handelt - als NÉEL-Temperatur bezeichnet wird. Wählt man bei den Fremdanteilen an Stelle des einwertigen Lithiums das dreiwertige Aluminium, so ergibt sich naturgemäß keine Überkompensation und der gleiche T_C-Wert für Maghemit.

Diese instruktiven strukturellen Umwandlungen, die bei Oxydationsvorgängen durchlaufen werden, eignen sich in besonderem Maße als Empfindlichkeitstest für die Neutronenbeugungsmethode (vgl. Abschnitt 2.3.), die speziell zur Klärung von Veränderungen im magnetischen Zustand oxidischer Materie geeignet ist.

Solche Testversuche an Maghemit mit geringen Feuchtigkeitsspuren führten zu folgenden Ergebnissen: Mit Normaltemperatur ergab sich ein Phasengemenge aus Bestandteilen mit Spinellstruktur und Anteilen kubisch-primitiver Struktur:

$$O_h^7, Fd3m:\ Fe_A^{III+}\{\overset{\longrightarrow}{Fe}_{0,67}^{III+}\ \underset{\square\,0,33}{}\ \overset{\longleftarrow}{Fe}^{III+}\}_B\ O_4^{II-}\ \hat{=}\ \gamma\text{-}Fe_2O_3\text{-Molekül}$$

(Spinell-Elementarzelle nur mit Fehlstellen $O/Fe = \frac{4}{8/3} = 3/2$);

$$T_d^1, P\bar{4}3m\ :\ \overset{\longrightarrow}{Fe}^{III+}\{\overset{\longleftarrow}{Fe}_{0,5}^{III+}\ \underset{\square\,0,5}{}\ \overset{\longleftarrow}{Fe}^{III+}\}\overset{\longleftarrow}{Fe}_{0,125}^{III+}\ H_{0,125}^{+}\ O_4^{II-}$$

(kubisch-primitive Elementarzelle mit Fehlstellen und Überstruktur).

Phasengemenge: $x[O_h^7, Fd3m](1 - x)[T_d^1, P\bar{4}3m]$.

T-Auswirkungen: $T > 20$ °C: $\{^{H\uparrow}_{x\ldots\to 1}$ (Überstruktur verschwindet) ,

$T > 500$ °C: $y[\underset{\alpha-}{D_{3d}^6, R\bar{3}C}](1 - y)[\underset{\gamma\text{-}Fe_2O_3}{O_h^7, Fd3m}]$,

$T > 545$ °C: $y \ldots \to 1$.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

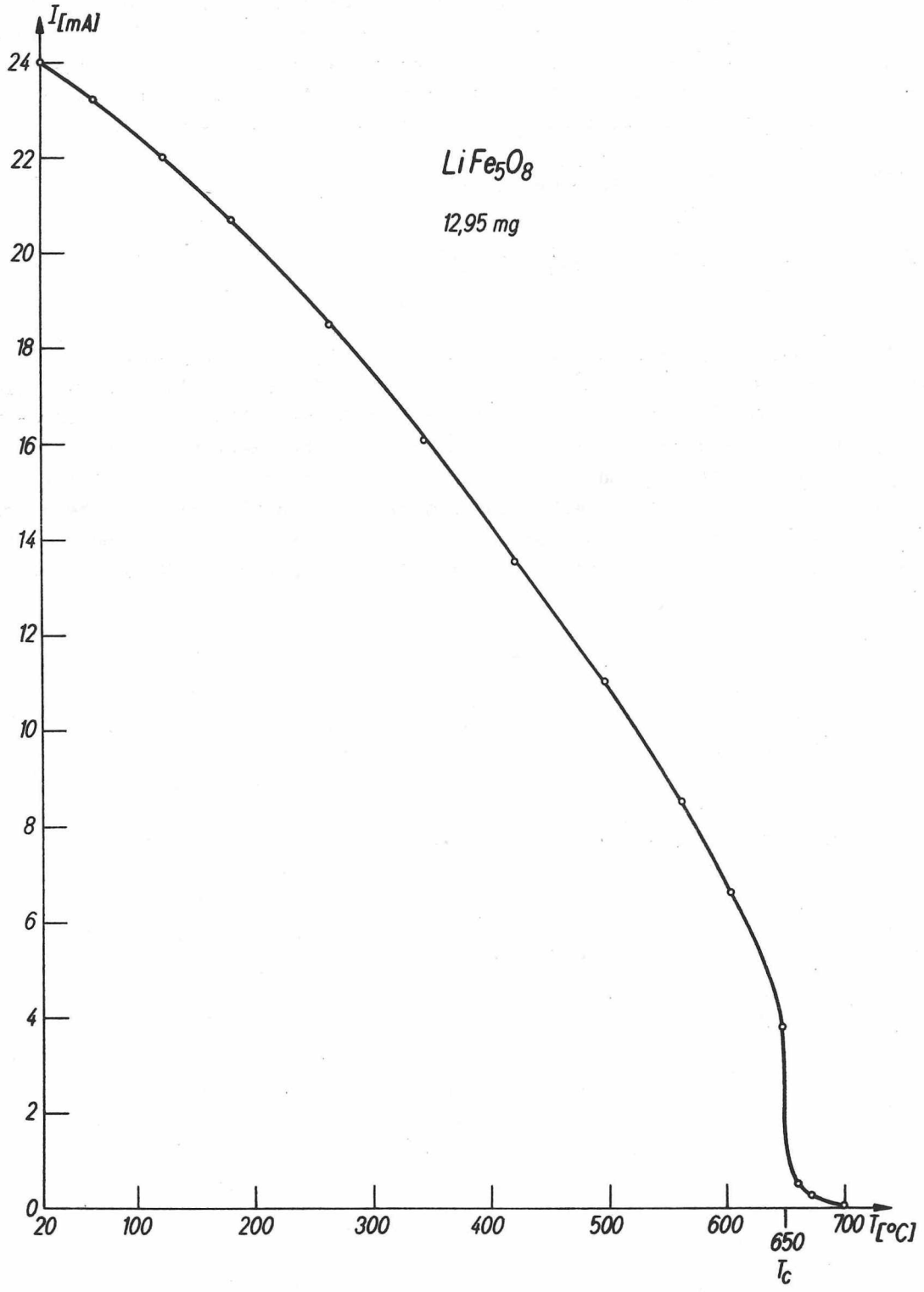


Abb. 41. $LiFe_5O_8$, 12,95 mg (1mA/mg = 31,524 G cm^3/g)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Dieser erfolgreiche Empfindlichkeitstest begünstigt und rechtfertigt die Einbeziehung der (allerdings etwas aufwendigen) Neutronenbeugungsmethode in die Untersuchungsverfahren zur Klärung der realen Verhältnisse in magnetischen Oxiden des Krustenbereiches. Am Beispiel eines Titanomagnetits des Nephelinbasalts der sächsischen Lausitz soll diese Methode hier dargestellt und diskutiert werden.

Die Auswertung der einleitenden spektrochemischen Analysen sowie von Röntgenfeinstrukturuntersuchungen und magnetischen Messungen führten im vorliegenden Fall zu der in Tab. 12 dargestellten Ausgangsbasis.

Tab. 12

Element	Gewichts-% m	Atomgewicht A	Atom-Konzentration m/A	Atom-%	Kationen pro Elementarzelle ohne Al	mit Al
Fe	15...16	55,85	0,29	6,04	14,0	12,5
Mg	2,5	24,32	0,10	2,08	4,8	4,3
Ti	3,5	47,90	0,07	1,46	3,8	3,1
Al	1,6 ... 1,7	26,98	0,06	1,25	-	2,6
Mn	0,48 ... 0,5	54,93	0,009	0,20	0,5	0,4
Ni	0,1 ... 0,4	58,69	0,007	0,15	0,3	0,3
Cr	0,1 ... 1,0	52,01	0,02	0,40	0,6	0,8
					24,0	24,0

Für die spezifische Sättigungsmagnetisierung ergaben sich aus Messungen bei Raumtemperatur 12,4 G cm^3/g. Die beiden Diskussionsfälle (I) ohne Al^{III+}-Ionen, (II) mit Al^{III+}-Ionenanteil unterscheiden sich somit in folgender Weise:

Molekulargewicht:

$$M_I = 208{,}62 , \qquad M_{II} = 204{,}77 ,$$

magnetisches Sättigungsmoment/Elementarzelle:

$$\sigma_I = 3{,}70\ \mu_B , \qquad \sigma_{II} = 3{,}66\ \mu_B ,$$

Ferri-Ferro-Verhältnis entsprechend der Beziehung

$$2(14{,}0 - x) + 3x + 4 \cdot 3{,}8 + 2 \cdot 4{,}8 + 2 \cdot 0{,}5 + 2 \cdot 0{,}3 + 3 \cdot 0{,}6 = 64$$

mit $x_I = 7{,}8\ Fe^{III+}$ und $(14{,}0 - 7{,}8) = 6{,}2\ Fe^{II+}$, $c_I = 1{,}26$, bzw. gemäß

$$2(12{,}5 - x) + 3x + 4 \cdot 3{,}1 + 3 \cdot 2{,}6 + 2 \cdot 4{,}3 + 2 \cdot 0{,}4 + 2 \cdot 0{,}3 + 3 \cdot 0{,}8 = 64$$

mit $x_{II} = 6{,}4\ Fe^{III+}$ und $(12{,}5 - 6{,}4) = 6{,}1\ Fe^{II+}$, $c_{II} = 1{,}05$.

Die röntgenographische Bestimmung der tetragonalen Verzerrung der Elementarzelle mit Hilfe des quadratischen Minimums der Abweichungen führte zu $a_o/c_o = 8{,}421/8{,}386 = 1{,}04$, d. h. zu angenähert normalen Strukturverhältnissen. - Soviel zur Bestimmung der Ausgangsbasis.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die anschließenden Neutronenbeugungsuntersuchungen (am Kernreaktor Dresden-Rossendorf) bei Raumtemperatur ermöglichten einen Vergleich von Röntgen- und Neutronenbeugungsdiagrammen. Aus der integralen Intensität ergaben sich die Kernstreulängen

$$l_A = 0{,}88 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}\ , \qquad l_B = 0{,}62 \cdot 10^{-12}\ \text{cm}$$

für die Spinellgitterlagen A und B.

Die magnetische Streuintensität, die aus der Differenz der Gesamtstreuintensitäten unterhalb und oberhalb der CURIE-Temperatur folgt, wurde in weiteren Untersuchungen mit der Hochtemperaturkammer an den Netzebenen (220), (222) und (311) bestimmt. Ihr Maximum liegt bei 664 °K = 391 °C infolge zunehmender unelastischer Streuung.

Aus der integralen Intensität für die Temperaturen 95°, 390°, 460°, 520° und 600 °C wurde der DEBYE-WALLER-Faktor

$$e^{-2B \sin^2(\vartheta/\lambda)}$$

(ϑ ist der Streuwinkel) mit $B = aT$ als Korrekturgröße bestimmt. Für die magnetischen Streulängen folgten auf diesem Wege im Mittel

$$l_{mA} = 1{,}11 f \sin(\vartheta/\lambda)\ , \qquad l_{mB} = -0{,}58 f \sin(\vartheta/\lambda)$$

(f bezeichnet den Atomformfaktor), woraus mit l_A, l_B eine relative Abweichung $\delta I = 0{,}051$ resultiert, die eine befriedigende Übereinstimmung erkennen läßt. Die so gewonnene wahrscheinlichste Elementarzellenbesetzung ist

$$Fe^{III+}_{3,85}\ Mn^{II+}_{0,5}\ Fe^{II+}_{3,65}\{Fe^{III+}_{3,95}\ Fe^{II+}_{2,55}\ Ti^{IV+}_{3,8}\ Mg^{II+}_{4,8}\ Ni^{II+}_{0,3}\ Cr^{III+}_{0,6}\}O^{II-}_{32}\ .$$

Modelldiskussion:

Verfügbare Kontrollkriterien für Fall I sind

1. der Kationengehalt der Struktureinheit;
2. der Ferri-Anteil/Elementarzelle

   $$x_I = 7{,}8\ Fe^{III+}\ ;$$

3. das magnetische Moment/Elementarzelle*)

   $$\sigma_I = |\sigma_A - \sigma_B| = \mp 3{,}7\ \mu_B\ ;$$

4. die magnetischen Kationenmomente**)

   $$\sigma^{II+}_{Mn_A} = 4{,}6\ \mu_B\ , \qquad \sigma^{III+}_{Fe_{A,B}} = 5{,}0\ \mu_B\ , \qquad \sigma^{II+}_{Ni_B} = 2{,}3\ \mu_B\ ,$$

   $$\sigma^{II+}_{Fe_{A,B}} = 4{,}0\ \mu_B\ , \qquad \sigma^{III+}_{Cr_B} = 3{,}0\ \mu_B\ , \qquad \sigma^{IV+}_{Ti_B} = \sigma^{II+}_{Mg_{A,B}} = 0\mu_B\ ;$$

5. die Ladungsgleichgewichtsbedingung.

---

*) Der negative Wert entspricht dem Normalfall, der positive dem inversen Fall.

**) Der Index $_{A,B}$ charakterisiert die Lagenbevorzugung; sind beide zugleich angegeben, so entfällt sie.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Daraus folgt:
die Summe der Spinmomente

$$\Sigma\sigma = 68{,}59\,\mu_B\,,$$

das magnetische Moment der Lage A im Normalfall

$$\sigma_{A_{normal}} = 0{,}5 \cdot 4{,}6\,\mu_B + x_{I_A} \cdot 5\mu_B + (8 - 0{,}5 - x_{I_A}) \cdot 4\mu_B = 32{,}45\,\mu_B = y\,,$$

die sog. NÉEL-Konfiguration

$$\sigma_I = \{68{,}59 - y\} - y = 3{,}7\,\mu_B$$

und so ein Ferri-Anteil von 0,15 Fe^{III+} sowie demzufolge ein Ferro-Anteil von 7,35 Fe^{II+}, der hier größer ist als der Gesamtferroanteil (6,2). Der Normalfall steht also im Widerspruch zum Fall I.

Der Inversfall und sein magnetisches A-Lagen-Moment

$$\sigma_{A_{invers}} = 32{,}45 + 3{,}7 = 36{,}15\,\mu_B$$

mit

$$x_{I_A} = 3{,}85\ Fe^{III+} \qquad \text{und} \qquad (7{,}5 - x_{I_A}) = 3{,}65\ Fe^{II+} < 6{,}2\ Fe^{II+}_{gesamt}$$

steht dagegen im Einklang mit Fall I.

Fall II schließlich liefert überhaupt keine Übereinstimmung zwischen Messung und Rechnung.

Folgerungen:

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse, die vorliegen müßten, wenn der normal (feldgleich) magnetisierte Titanomagnetit auch ein normales ferrimagnetisches Verhalten aufweisen würde. Der Normalfall wäre dann im Einklang mit Fall I, wenn die Elementarzellenbesetzung folgendermaßen wäre:

$$Fe^{III+}_{3,85}\ Mn^{II+}_{0,5}\ Fe^{II+}_{2,725}\ Mg^{II+}_{0,925}\{Fe^{III+}_{3,95}\ Fe^{II+}_{3,475}\ Ni^{II+}_{0,3}\ Ti^{IV+}_{3,8}\ Cr^{III+}_{0,6}\ Mg^{II+}_{3,875}\}O^{II-}_{32}\,,$$

da dann für das magnetische A-Lagen-Moment gelten würde

$$\sigma_{A_{normal}} = 0{,}5 \cdot 4{,}6\mu_B + x_{I_A} \cdot 5 + (8 - 0{,}5 - 0{,}925 - x_{I_A}) \cdot 4\mu_B = 32{,}45\,\mu_B$$

und mit $x_{I_A} = 3{,}85\ Fe^{III+}$ bzw. dem A-Ferro-Anteil $2{,}725\ Fe^{II+} < 6{,}2\ Fe^{II+}_{gesamt}$ Übereinstimmung mit der Ausgangsbasis bestünde.

Berücksichtigt man, daß das normal magnetisierte Testmaterial mit den invers (feldentgegen) magnetisierten Proben des gleichen Basaltvorkommens gleiches Alter hat, und andererseits die Tatsache, daß ein Dominieren der magnetischen A-Lagen-Momente (gegenüber B) für die Spinelltyp-Minerale eine irreguläre Situation darstellt - wie die besonders umfangreichen Untersuchungsergebnisse gerade in diesem Strukturbereich ausweisen -, so muß man im vorliegenden Fall erwarten, daß ein diffusionsbedingter Austausch von Mg^{II+}- und Fe^{II+}-Ionen zwischen den Lagen A und B eingetreten ist, der, obwohl relativ

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

geringfügig, eine Magnetisierungsumkehrung (self reversal) bewirken würde. Eine Lagenbevorzugung, die einen solchen Austausch behindern müßte, besteht bei diesen beiden Kationenarten nicht.

Aus diesen Ergebnissen ist daher die Folgerung zu ziehen, daß auch für normal (feldgleich) magnetisierte Gesteine die Vorgeschichte zu erkunden ist, da ja auch sie (latent) Hinweise auf Umkehrungserscheinungen des geomagnetischen Hauptfeldes der Erde enthalten können.

In diesem Zusammenhang erscheint es wichtig, zu testen, inwieweit die Neutronenbeugungsmethode in der Lage ist, solche Inversionsphänomene eindeutig nachzuweisen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind nachstehend zusammengefaßt.

Wie die vorausgegangene Diskussion der Untersuchungsergebnisse an dem Testmaterial Titanomagnetit erkennen läßt, tritt eine Umkehrung der Magnetisierungsrichtung stets dann ein, wenn das Dominieren der magnetischen B-Lagen-Momente, das ja auf der doppelt so großen Anzahl der Gitterplätze B beruht, durch (eindiffundierende) diamagnetische Kationen abgebaut und schließlich in die gegensätzliche Situation umgewandelt wird. Die Magnetisierung bei dominierenden magnetischen A-Lagen-Momenten ist auf Grund der Wechselwirkungen zwischen den Lagen A und B zwangsläufig entgegengesetzt gerichtet zu der normalen Orientierung. Man kann daher im allgemeinsten Fall folgende Strukturformel zugrunde legen:

$$Fe_{\tau}^{II+}\ Fe_{1-\tau}^{III+}\{Fe_{1-z}^{II+}\ Fe_{1-\tau-y}^{III+}\ Ti_{x}^{IV+}\ Al_{y}^{III+}\ \underset{(Mg_{z}^{II+})}{Ca_{z}^{II+}}\}O_{4}^{II-}\ .$$

Die Ladungsgleichgewichtsbedingung für das Molekül, d. h. für 1/8 der Spinellelementarzelle, lautet daher:

$$2\tau + 3(1 - \tau) + 2(1 - z) + 3(1 - \tau - y) + 4x + 3y + 2z - 8 = 0\ .$$

Das führt zu $x = \tau$. Für das resultierende magnetische Moment/Molekül folgt daraus

$$\mu_{res.} = \tau\mu_{ferro} + (1 - \tau)\mu_{ferri} - \{(1 - z)\mu_{ferro} + (1 - \tau - y)\mu_{ferri}\}_B$$

und für den Fall der Inversion ($\mu_{res.} > 0$)

$$\tau\mu_{ferro} + (1 - \tau)\mu_{ferri} > \{(1 - z)\mu_{ferro} + (1 - \tau - y)\mu_{ferri}\}_B$$

bzw. mit $\mu_{ferro} = 4\mu_B$, $\mu_{ferri} = 5\mu_B$

$$4x + 5y + 4z > 4 < 6x + 5y + 4z - 2\tau\ .$$

Eine zusätzliche Beziehung ist aus den Grenzbedingungen ableitbar:

$$x_{max} = 1: \quad y = 0\ , \quad z = 0 \cdots 1\ ;$$

$$y_{max} = 1: \quad x = 0\ , \quad z = 0 \cdots 1\ ;$$

$$z_{max} = 1: \quad x = 0\ , \quad y = 0 \cdots 1\ ,$$

und zwar

$$1 \leqq x + y + z \leqq 2\ .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Aus diesen Bedingungen lassen sich die oberen Grenzwerte der Neutronenstreulängen bestimmen:

$$l_{K[10^{-12}cm]} = 0{,}96 - (0{,}67x + 0{,}30y + 0{,}23z) ,$$

$$x = 1{,}43 - 1{,}50\, l_K - 0{,}45y - 0{,}35z$$

und wegen $x, y, z \geqq 0$: $1{,}43 - 1{,}50\, l_K \geqq 0{,}45y + 0{,}35z$ bzw. für $y = 0$: $z \leqq 4{,}1 - 4{,}29\, l_K$, für $z = 0$: $y \leqq 3{,}15 - 3{,}30\, l_K$;

$$6x + 5y + 4z - 2\tau > 4 ,$$

$$6(1{,}43 - 1{,}50\, l_K) + 5(3{,}15 - 3{,}30\, l_K) + 4(0) - 2\tau > 4 ;$$

folglich

$$l_K < 0{,}79 - 0{,}08\, \tau .$$

In Verbindung hiermit zeigt die modifizierte Inversions-Bedingung $\tau \geqq 0$, daß bis zu dem Streulängen-Grenzwert $l_K = 0{,}79 \cdot 10^{-12}$ cm keine Umkehrung stattfindet.

Da nun der durchschnittliche Fehler der integralen Intensität eines Peaks im Neutronogramm 5 % beträgt, kann die Entscheidungsbedingung in der Form $\Delta l_K > 5\ \%$ geschrieben werden. Die Grenzwerte der (Kern-)Streulängen im Normalfall liegen demgegenüber zwischen $l_K = 0{,}89 \cdot 10^{-12}$ cm für (440) und $l_K = 0{,}94 \cdot 10^{-12}$ cm für (511) und (333); die Nachweisgrenze wird daher überschritten. Invers magnetisierte Gesteinskomponenten sind somit neutronendiffraktometrisch unterscheidbar von normal magnetisierten.

Soviel zu der experimentellen Seite der Untersuchungen über Veränderungen des magnetischen Zustandes unter planetaren Bedingungen; die ergänzenden theoretischen Zusammenhänge werden nachstehend in die Betrachtung einbezogen.

Es geht somit jetzt darum, die durch die verschiedenartigen Testuntersuchungen gesetzten "Markierungen", d. h. die von den Versuchsaktionen ausgelösten R e aktionen der Gesteinsmaterie, in einen logischen Zusammenhang von Ursache und Wirkung zu bringen, um ihnen so eine Basis zu schaffen, die Erweiterungen ermöglicht.

Die Grundlage für die gegenseitigen Beeinflussungen im Gitterverband bildet die sog. Molekularfeldtheorie, die phänomenologisch davon ausgeht, daß die atomaren magnetischen Momente der Gitterpartikeln bei einheitlicher Struktur einem inneren Feld (H_W) ausgesetzt sind, das die Spontanmagnetisierung (J) bewirkt:

$$H_W = WJ .$$

W kennzeichnet den temperaturabhängigen Wechselwirkungsfaktor. Bei einem zusätzlich einwirkenden äußeren Magnetfeld (H) ergibt sich somit

$$H_{eff.} = H + WJ$$

- wie beispielsweise bei den Metallen.

Besteht der Gitterverband dagegen aus unterschiedlichen Untergittern (A, B), wie bei den Oxiden, dann folgen daraus auch zwei innere Felder

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$H_A = -W_1 J_B - W_2 J_A , \qquad H_B = -W_1 J_A - W_2 J_B$$

und eine antiparallele Orientierung der magnetischen Kationenmomente, wobei die diamagnetischen (im Spin kompensierten) Sauerstoff-Anionen nur vermittelnd beteiligt sind.

Mit Einbeziehung der CURIE-Konstanten (C) folgt für die Magnetisierungen im Außenfeld (hier beispielsweise im kubisch-raumzentrierten Gitter):

$$\bar{I} = \frac{C}{2T}\{H - W_1 J_B - W_2 J_A\} , \qquad \bar{I} = \frac{C}{2T}\{H - W_1 J_A - W_2 J_B\} .$$

Im komplizierten Spinellgitterverband braucht man bereits für den einfachsten Fall, nämlich

$$Fe_A^{III+}\{Me_{\substack{dia-\\magn.}}\ Fe^{III+}\}_B\ O_4^{II-} ,$$

also mit nur einer Kationenart, 3 Wechselwirkungsfaktoren (n^*, λ^*, μ^*):

$$H_A = n^*\{-\lambda^* J_A - \mu^* J_B\} , \qquad H_B = n^*\{-\mu^* J_B - \lambda^* J_A\} .$$

Diese Theorie ist in der Lage, die magnetischen Phänomene im hier interessierenden Temperaturbereich richtig wiederzugeben, allerdings unter Verzicht auf die Erfassung von Nahordnungseffekten.

Die inzwischen von BETHE entwickelte sog. Cluster-Methode berücksichtigt dagegen gerade Einzelgruppierungen aus einem Zentral-Kation und den Nächstnachbarn-Kationen im Gitterverband - allerdings nur bei hohen Temperaturen - , wobei die Cluster-Umgebung als inneres Feld Berücksichtigung findet.

Da nun die Höhe des T_C-Wertes von den Wechselwirkungen entscheidend beeinflußt wird, eignet sich dieses Hochtemperaturverfahren besonders, um zu untersuchen, welche Kopplungen, beispielsweise im Spinellgitter, T_C-bestimmend sind, d. h. konkret, ob es Konfigurationen vom Typ $Ferri_A$ - O - $Ferri_B$ oder $Ferri_A$ - O - $Ferro_B$ oder beide in gleichem Maße sind. Entsprechend den beiden Lagen A und B sind dabei zwei Cluster-Arten und zwei innere Felder H_A, H_B zu berücksichtigen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen (STILLER, FRÖLICH) sollen nachstehend dargestellt und diskutiert werden, wobei von den Verhältnissen der Antiferromagnetika ausgegangen wird.

Die Gittersituation des Hämatits verdeutlicht Abb. 42a,b, und zwar in Richtung der Symmetrieachse [111] und längs den Netzebenen (111). Bei der Charakterisierung der Wechselwirkungsverhältnisse in Abb. 42b sind lediglich die Anionen (A) durch Kreise gekennzeichnet - und zwar oberhalb der Betrachtungsbasis schraffiert, unterhalb unschraffiert -, die Kationenplätze dagegen durch Punkte, wobei ihre Lage über bzw. unter den Bezugsebenen durch Striche angedeutet ist. Durch Vergleich beider Darstellungen (Abb. 42a und b) werden die gegebenen Verhältnisse überschaubar.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

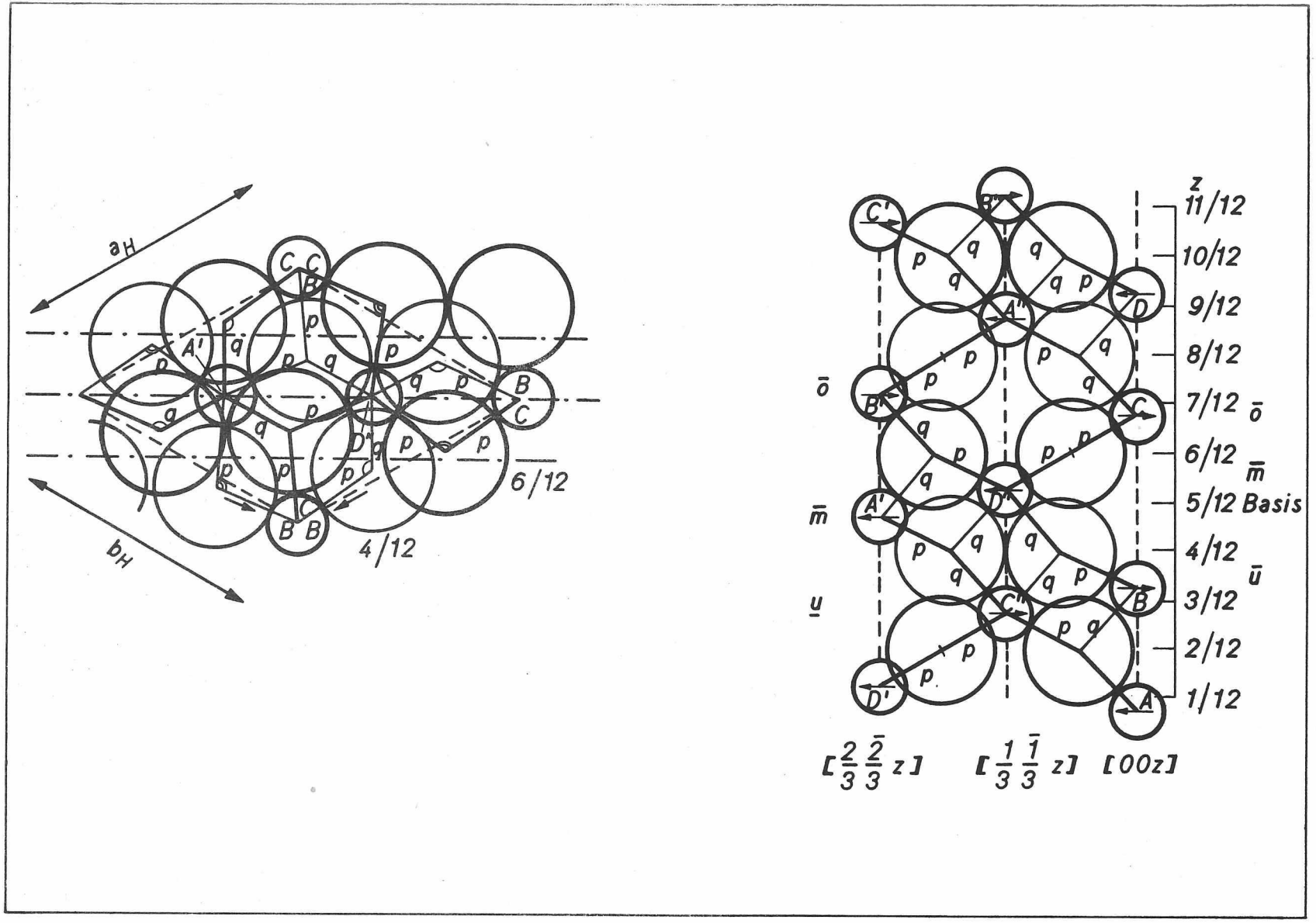
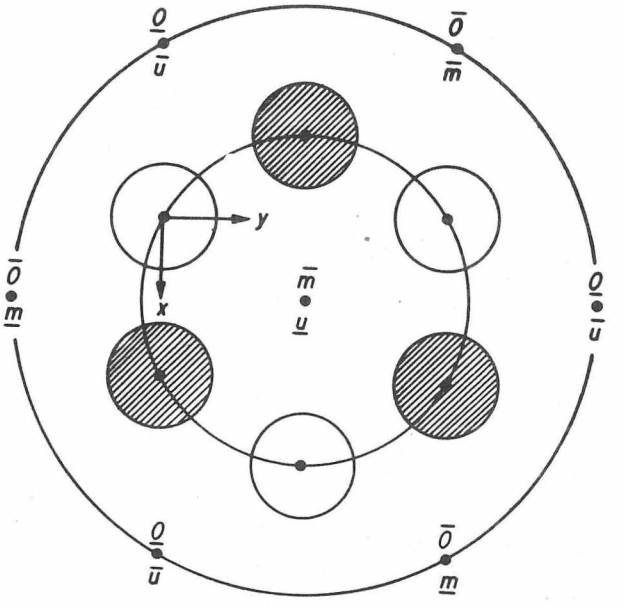


Abb. 42a. Hämatit-Gitter

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



Wechselwirkungen:		Abstände:	Winkel:
**) $\bar{m}-A-\underline{m}$	← →	$\left\{\begin{matrix} p,q \\ q,p \end{matrix}\right\}$	94°20'
***) $\bar{m}-A-\underline{u}$	← →	q, q	88°23'
*) $\bar{m}-A-\bar{u}$	← →	q, p	132°41'
*) $\bar{m}-A-\bar{O}$	← →	p, q	132°41'
*) $\bar{m}-A-\underline{O}$	← →	p, p	116°59'

*) einfach **) zweifach ***) dreifach

Abb. 42b. Wechselwirkungen im Hämatit-Gitter

Für die Entstehung indirekter Wechselwirkungen unter Vermittlung der Anionen sind

1. die Aufspaltung des kationaren 3d-Zustandes infolge Störung durch die Gitternachbarn,
2. die 3d-Besetzung und
3. der anionare 2p-Zustand

entscheidend. Für Punkt 3 ist hierbei Bedingung, daß ein angeregter anionarer Zustand vorliegt, da nur dann indirekte Wechselwirkungen entstehen können. Für das in Abb. 42b benutzte Koordinatensystem setzt diese Bedingung folgende Kombinationen der 2p-Funktionen voraus:

$p_x + p_y - p_z \longrightarrow$ Kation $\underline{u}$, $\quad p_x + p_y + p_z \longrightarrow$ Kation $\bar{m}$,

$-p_x - p_z \longrightarrow$ Kation $\bar{u}$, $\quad p_x - p_y + p_z \longrightarrow$ Kation $\underline{m}$.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Von den fünf beteiligten Arten indirekter Wechselwirkungen verbinden - wie Untersuchungen mittels der (bereits dargestellten) neutronendiffraktometrischen Methode ausweisen - vier immer zwei benachbarte (111)-Ebenen und damit zwei unterschiedliche Kationen-Lagen, wohingegen nur eine sich innerhalb ein und derselben Lage auswirken kann ($\bar{m}$ - A - $\underline{m}$). Dies und der Umstand, daß die gestreckteren Wechselwirkungen infolge stärkerer Überlappung dominieren, bewirkt, daß die insgesamt negativen Wechselwirkungen zu einer antiferromagnetischen Kopplung benachbarter Kationen-Lagen führen.

Vergegenwärtigt man sich nun, daß

$$kT_N/\mu = H_W$$

die Energie des inneren Feldes kennzeichnet, so wird erkennbar, daß eine computertechnische Berechnung von

$$kT_N/J = f(n,\bar{S}) \qquad \text{(BROWN, LUTTINGER)},$$

worin k die BOLTZMANN-Konstante, n die Nächstnachbarn-Anzahl und S das kationare resultierende Spinmoment charakterisieren, nützliche Informationen über den Bereich der NÉEL-Temperatur T_N der Antiferromagnetika (z. B. Hämatit) liefert.

Bezeichnet man ferner mit ν die Anzahl der Wechselwirkungskonfigurationen (beispielsweise Fe_A^{III+} - O - Fe_B^{III+}), dann gilt:

$$T_N^{\text{Hämatit}} = \frac{\nu J_\nu}{k} f(n, \bar{S}) .$$

In der Mischungsreihe Hämatit - Ilmenit

$$Fe_{2-2x}^{III+}\ Fe_x^{II+}\ Ti_x^{IV}\ O_3^{II-} \triangleq (1 - x)[Fe_2^{III+}\ O_3^{II-}] + x[Fe^{II+}\ Ti^{IV+}\ O_3^{II-}]$$

wird daher bei Substitution von γ Ferri-Kationen durch Ti^{IV+}-Ionen die Zahl der Wechselwirkungskonfigurationen um $\nu = \{1 - \gamma/100\}$ verringert; demzufolge gilt hier:

$$T_N^* = \{1 - \gamma/100\} T_N^{Ht} .$$

Eine solche Substitution durchläuft nun folgende Stufen:

1. einen Platzwechsel an der O b e r f l ä c h e :

$$\frac{Ti}{Fe^{III+}} \circlearrowleft \longrightarrow \frac{Fe}{Ti^{III+}} ;$$

2. einen Elektronenaustausch im betroffenen Molekül entsprechend dem erwähnten Leitfähigkeitsbefund:

$$Fe^{III+}\ Ti^{III} \longrightarrow Fe^{II+}\ Ti^{IV+} ;$$

3. die dadurch entstandene Situation ist

$$Fe_2^{III+}\ O_3^{II-}\ Fe^{II+}\ Ti^{IV+}\ O_3^{II-}\ Fe_2^{III+}\ O_3^{II-}$$
$$Fe_2^{III+}\ O_3^{II-}$$

und die Strukturformel für den Viererverband somit

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

4. $$\underbrace{Fe^{III+}_{2-2\cdot 0,25}}_{1,5}\ Fe^{II+}_{0,25}\ Ti^{IV+}_{0,25}\ O^{II-}_{3} \ \hat{=}\ \frac{6}{4}\ Fe^{III+}\ \frac{1}{4}\ Fe^{II+}\ \frac{1}{4}\ Ti^{IV+}\ \frac{12}{4}\ O^{II-}\ ;$$

dadurch sind

5. im Gitter außer Ferri- auch Ferro-Kationen vorhanden.

Bezieht man daher die Wechselwirkungskonfiguration $Ferri_A - O - Ferro_B$ gleichberechtigt in die Betrachtung mit ein, so folgt für die NÉEL-Temperatur in der Mischungsreihe Ilmohämatit - Hämoilmenit

$$T_N^* = (1 - \gamma/200)T_N^{Ht}\ ,$$

d. h. für je 10 % Ilmenit-Anteil (γ = 10,0) eine T_N-Abnahme um 5 %. Die experimentell mit den verschiedenen bereits dargestellten Methoden gewonnenen Ergebnisse zeigen jedoch einen wesentlich steileren Abfall (um 9,4 %), der durch die Beziehung

$$T_N^* = (1 - \gamma/106)T_N^{Ht}$$

gut wiedergegeben wird.

Was auf Grund des geringeren kationaren Spinmomentes ($\bar{S}$) bei dieser zweiten Wechselwirkungskonfiguration vermutet werden durfte, ist damit bestätigt: Die dominierenden Kopplungen im Gitterverband, die die antiferromagnetische Ordnung bewirken, sind die Wechselwirkungen $Fe_A^{III+} - O - Fe_B^{III+}$ zwischen den oxidischen Untergittern A und B.

In der zweiten Mischungsreihe (Titanomagnetite), die den Bereich der magnetischen Krustenminerale begrenzt, sind die Verhältnisse etwas modifiziert - ähnlich den Situationsunterschieden bei der elektrischen Leitfähigkeit:

$$(1 - x)Fe^{III+}\{Fe^{II+}\ Fe^{III+}\}O_4^{II-} + x\ Fe^{II+}\{Fe^{II+}\ Ti^{IV+}\}O_4^{II-} =$$

$$= Fe^{III+}_{2-2x}\ Fe^{II+}_{1+x}\ Ti^{IV+}_{x}\ O_4^{II-}\ .$$

Hier sind von vornherein Ferro-Kationen im Gitterverband eingebaut, was die Wechselwirkungen naturgemäß beeinflussen muß. Wie die experimentell bestimmten CURIE-Temperaturen in dieser Mischungsreihe ausweisen, wird die T_C-Abnahme hier durch die Beziehung

$$T_C^* = (1 - \gamma/125)T_C^{Magnetit}$$

wiedergegeben; das bedeutet für je 10 % Ulvit-Anteil (γ = 10,0) einen Rückgang um 8 %. Auch hier dominieren die Wechselwirkungen $Fe_A^{III+} - O - Fe_B^{III+}$ gegenüber denen mit Ferro-Kationen-Beteiligung.

Wenn auf diesem Wege nun auch die Ursachen des magnetischen Verhaltens sowie die Einflüsse von Druck und Temperatur hierauf erkennbar sind, so sollte nicht übersehen werden, daß auch die Krustenprozesse (Senkungen und Hebungen) Veränderungen bewirken. Abgesehen von den relativ seltenen Fällen kompakter Magnetitlager (Kiruna, Kursk, ...), werden magnetische Mineralanteile im silikatischen Gesteinsverband naturgemäß von solchen Veränderungen mitbetroffen und modifiziert. So wirken sich die stabilitätsmindernden Einflüsse von Feuchtigkeitsspuren im Gesteinsverband (s. die Ausführungen im folgenden Kap. 7) infolge der Besonderheiten des überkritischen Bereichs auch hierauf aus.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

7. Elektrisches Verhalten

Die verhaltensverändernden Einflüsse wachsenden Drucks und steigender Temperatur mit zunehmender Tiefe in planetaren Festkörpern bewirken zusammen mit der Gesteinsporenfüllung im oberflächennahen Bereich, daß praktisch alle Arten der elektrischen Leitfähigkeit im vorliegenden Zusammenhang beteiligt sind.

Bevor auf die Fehlstellen- und die thermische Eigenhalbleitung sowie die "metallische" Leitfähigkeit im Kernbereich eingegangen wird, sollen die Ursachen der elektrolytischen Leitung der Porenfüllung im Detail abgeleitet werden, die die ersteren Leitfähigkeitsphänomene bekanntlich um 4 Größenordnungen übertrifft.

Ausgangspunkt der Untersuchungen ist eine frisch gefüllte Gesteinspore, in der das Wasser mit der begrenzenden Porenwand - d. h. mit dem Ionengitter des jeweiligen Oxids - in Kontakt gerät. Auf Grund der Beweglichkeit der Wassermoleküle gelangen diese leicht in die sperrige Struktur der Silikate hinein, wodurch die elektrostatischen Bindungskräfte

$$K = e_{Kation}\, e_{Anion} / D^2 \varepsilon^*$$

im Gitter durch die hohe Dielektrizitätskonstante ($\varepsilon^* = 81$) des Wassers lokal auf 1,24 % verringert werden. Um einzelne Ionen aus diesem Gitterverband herauslösen zu können, bedarf es allerdings noch einer direkten Anlagerung der Wassermoleküle an die Ionen, wozu ein Dipolcharakter erforderlich ist, den die Molekeln des Wassers ohnehin aufweisen. Die Elektronenkonfigurationen der beteiligten Partner sind bekanntlich

$$O: \; 1s^2\, 2s^2\, 2p_z^2\, 2p_y^1\, 2p_x^1 ,$$

$$H_2: \; 1s^1\, 1s^1 ,$$

woraus sp^3-Bindungen durch Hybridisierung entstehen.

Mit dieser tetraedrisch orientierten Kovalenz (vgl. Abschnitt 3.2.) wird - infolge optimaler Überlappung der Elektronen-Aufenthaltsbereiche - die maximale Bindungsenergie und damit die stets angestrebte höchste Molekülstabilität erreicht.

Die große Elektronen-Affinität des Sauerstoffs im Tetraederzentrum bewirkt nun, daß sich die Bindungselektronen näher bei ihm und entfernter von den Wasserstoffkernen aufhalten, was zu dem erwähnten Dipolcharakter des Wassermoleküls führt.

Dieses elektrische Dipolmoment der H_2O-Molekeln ermöglicht andererseits eine anlagernde Umhüllung einzelner Ionen des Gitterverbandes - und zwar sowohl kationarer als auch anionarer Partikeln (im ersteren Fall ist die negative Seite, im letzteren sind die positiven H-Ecken dem Ion zugewandt). Eine solche Hydratation bedeutet eine Herauslösung (Solvatation) der Einzelionen aus dem Gitterzusammenhang, was zugleich ein energieliefernder Vorgang ist, weil hier Arbeit gegen die elektrostatischen (COULOMBschen) Anziehungskräfte zu leisten ist. Die so entstehenden Hydrate können so stabil sein, daß sie bei einem eventuellen späteren Auskristallisieren als "Kristallwasser" im neuen Gitterverband mit eingebaut werden.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

In diesem Zusammenhang ist es von Interesse, die Detailergebnisse der hydrowissenschaftlichen Forschung in die Betrachtung mit einzubeziehen.

Im isolierten Wassermolekül beträgt der H$_{\diagdown O \diagup}$H-Winkel 104,5°, die O—H-Distanz 0,96 Å; im gewöhnlichen Eis dagegen gilt für die O—H-Distanz 0,99 Å und für den Abstand zwischen O-Atomen benachbarter H_2O-Moleküle 2,76 Å. Die Eisstruktur entspricht derjenigen der tetraedrisch gebundenen Gitterverbände (vgl. Abschnitt 3.2.).

Die Molekeln sind miteinander durch sog. Wasserstoffbrücken - und zwar elektrostatisch - verbunden; da diese Bindungen (...) schwächer sind als die kovalenten (——), befindet sich das betroffene H-Atom nicht exakt in der Mitte des Abstandes zwischen den O-Atomen, sondern näher zum kovalent gebundenen Sauerstoff:

O
| } 1,01 Å
H
⋮ } 1,75 Å
O

So entstehen Molekelschwärme (variierende Cluster), die sich ständig verändern.

Neben diesen fluktuierenden Schwarmstrukturen mit tetraedrischer Raumnetzordnung und außer den monomeren Einzelmolekülen existieren auch nichttetraedrische Strukturen, bei denen zusätzlich die negativen Ecken des H_2O-Tetraeders zu Verbindungen mit benachbarten Molekeln genutzt werden, wodurch sich hier eine größere Dichte ergibt. Solche dichteren Strukturen können ketten- oder ringförmig sein oder eine doppelte Gabelanordnung haben. Mit steigender Temperatur werden diese Netzwerke aufgespalten. Ein solcher fluktuierender, aber in Teilbereichen geordneter (quasikristalliner) Zustand des Wassers unterscheidet sich von dem der Festkörper durch die Formunbeständigkeit und von dem der allgemeinen Flüssigkeiten insbesondere durch die optische Anisotropie.

Untersuchungen mittels Neutronenstreuung (mit Hilfe eines Magnetfeldes lassen sich die einzelnen Ordnungsbereiche in eine einheitliche Richtung orientieren) ermöglichen ferner Aufschlüsse über die Translations- und Torsionsschwingungen brückengekoppelter H_2O-Moleküle, wobei die letzteren auf Oszillationen um die drei Trägheitsachsen des Molekels beruhen. Weil nun bei jedem molekularen H_2O die Direktions- oder "Feder"kräfte längs den H_2O ... H-Brücken verschieden sind von denen der HOH ... O-Brücken, lassen sich insgesamt 9 Kopplungsmöglichkeiten ableiten, die Abb. 43 verdeutlicht (CROSS).

Schließlich bleibt noch die Frage zu klären, in welcher Weise sich gelöste Ionen auf die partiellen Ordnungsbereiche des Wassers auswirken. Hier zeigten die hydrowissenschaftlichen Untersuchungen, daß in der nächsten Umgebung ionarer Partikeln "strukturierte" Zonen entstehen, in denen die zur Ionenladung entgegengesetzt geladene Molekülseite fixiert ist. Zwischen diesen orientierten Zonen bestehen die fluiden Gebiete weiter.

Mit diesen erweiterten Einsichten und Grundlagen nun zurück zu den speziellen Problemen unter planetaren Bedingungen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

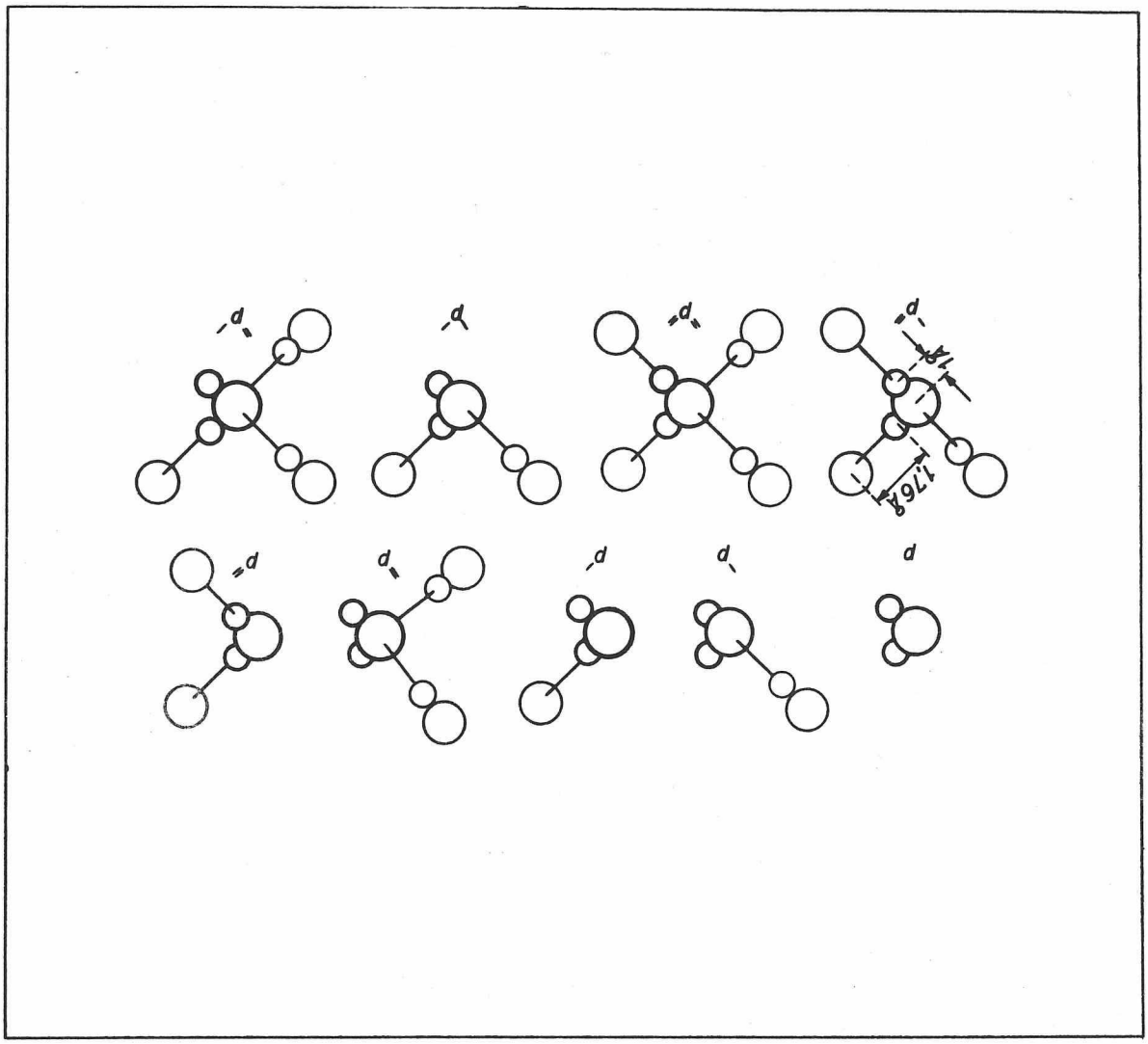


Abb.43. Kopplungsmöglichkeiten

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Ausgangspunkte dieser Betrachtungen sind notwendigerweise zunächst die Wasserverhältnisse vom Tripelpunkt über den kritischen PT-Wert zum überkritischen Bereich. Diese Verhältnisse lassen sich kurz wie folgt charakterisieren:

1. Oberhalb des flüssigen Bereichs bis 100 °C schließt sich ein Zweiphasengebiet an, das jedoch nur in der unmittelbaren Umgebung der Dampfdruckkurve diesen Charakter zeigt, weil einerseits bei Kondensationskeimmangel instabiler übersättigter Dampf, andererseits bei völliger Erschütterungsfreiheit ein gleichfalls instabiler Siedeverzug auftritt.

2. Der Verlauf der Dichte ϱ_{H_2O}, der dieses Zweiphasengebiet umschließt, ordnet die einander entsprechenden Werte der beiden koexistierenden (flüssigen und gasförmigen) Phasen mittels der beiden Kurvenzweige einander zu, wobei das Minimum des abnehmenden Dichteverhältnisses ϱ_{fl}/ϱ_g nicht symmetrisch bei 0,5, sondern bei 0,3 liegt.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

3. Im Zweiphasengebiet wird darüber hinaus die Temperatur durch den jeweils herrschenden Druck (und umgekehrt) fixiert, da aus der Phasenregel

$$\Phi + F = K + 2 ,$$

in der Φ die Phasenanzahl, F die Anzahl der Freiheitsgrade und K die Komponentenanzahl kennzeichnet, für $K = 1$ (reines Wasser) und $\Phi = 2$ (Koexistenz zweier Phasen) $F = 1$ (Monovarianz) folgt. Im Tripelpunkt ($\Phi = 3$) gilt bekanntlich Invarianz ($F = 0$), im Einphasengebiet dementsprechend Bivarianz ($F = 2$).

4. Für Temperaturen oberhalb des kritischen Wertes $T_{krit.} = 374{,}2$ °C ist keine Verflüssigung durch Druckerhöhung mehr möglich. Für Druckwerte oberhalb des kritischen Fixpunktes $P_{krit.} = 225{,}6$ atm ermöglichen nur Abkühlungen unter $T = 100$ °C Verflüssigungen.

5. Im überkritischen Bereich schließlich ist die flüssige Phase von der Dampfphase nicht mehr unterscheidbar, da beide miteinander identisch sind. Diese dann eintretende Übereinstimmung bezieht alle Eigenschaften, die hierdurch beeinflußt werden, naturgemäß mit ein, so beispielsweise auch die Phänomene der elektrischen Leitfähigkeit, die durch Gesteinsporenfüllung ausgelöst werden, u.a.m.

6. Die Zuordnung der PT-Gegebenheiten der terrestrischen Erdkruste zu diesem Zustandsdiagramm liefert die kritischen Tiefenwerte; wie Abb. 44a zu entnehmen ist, wird der entscheidende PT-Bereich bereits in 3,3 km Tiefe erreicht.

Experimentelle Untersuchungen in diesem überkritischen Bereich haben inzwischen gezeigt, daß Wasser unter diesen Bedingungen "aggressives" Verhalten annimmt, was sich beispielsweise darin äußert, daß normalerweise wasserunlösliche Stoffe, SiO_2 z. B., dann gelöst werden, wie Abb. 44b verdeutlicht. Andererseits fällt die Löslichkeit normalerweise leicht wasserlöslicher Salze, wie NaCl, dort um 4 Größenordnungen ab, was praktisch einer Lösungsverhinderung gleichkommt. Dies wirkt sich naturgemäß besonders auf die elektrolytischen Leitungseffekte der Gesteinsporenfüllungen aus.

Für die Stabilität der Krustensilikate ist diese krasse Veränderung im Zustand der Feuchtigkeitsanteile natürlich abträglich, zumal sie bei den (Al-substituierten) Feldspaten durch einen weiteren Effekt verstärkt wird, auf den ergänzend hier noch eingegangen werden muß. Das Gerüstsilikatgitter ist, wie bereits angedeutet, nur partiell kovalent gebunden, und zwar als Folge der ungleichen Gitternachbarn Si und O. Es besitzt daher noch einen polaren Bindungsanteil, der die Berücksichtigung seiner Stabilitätsbedingung - nämlich des Ladungsgleichgewichts - erzwingt. Da Al dreiwertig ist, das von ihm (in einigen Vierergruppen) verdrängte Si dagegen vierwertig, müssen einwertige Alkalien (Na, K) das Ladungsdefizit kompensieren. Diese letzteren bilden mit den Feuchtigkeitsspuren schwache Natrium- bzw. Kalilaugen, wie Abb. 44c veranschaulicht.

Entsprechende experimentelle Untersuchungen haben nun nachgewiesen, daß diese Laugen (NaOH, KOH) die Fähigkeit und Neigung haben, SiO_2 zu lösen; Abb. 44d gibt beispielsweise die SiO_2-Löslichkeit γ in 0,5 m NaOH (d.h. in 0,5 Mol/kg Lösung) an, wobei für die Konzentrationen folgendes gilt:

$$c_{NaOH} = 0{,}5 , \qquad c_H = 2 \cdot 10^{-14} , \qquad \Sigma = 10^{-14} \text{ Mol/l} ;$$

$$pH = -\log(2 \cdot 10^{-14}) = -(0{,}3 - 14) = 13{,}7 .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

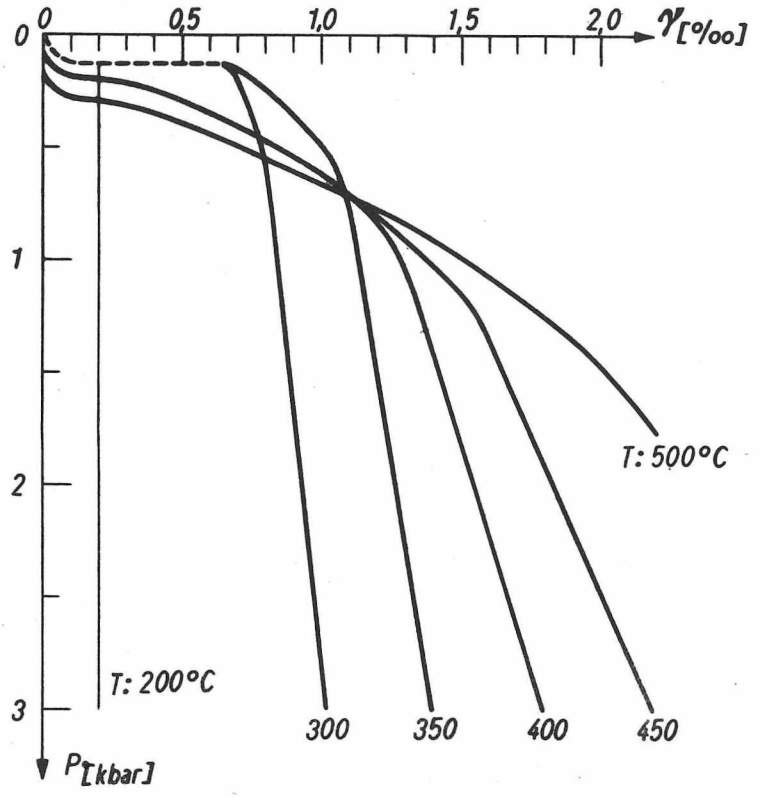


Abb. 44a. SiO_2-Löslichkeit

Beide Effekte zusammen bewirken naturgemäß einen Abbau der Stabilität der Silikatgitter, wodurch sich zugleich die Grundlagen zum Verständnis der vielerorts nachgewiesenen Krustensenkungen und ihrer Ursachen ergeben. Diese Absinkprozesse werden von nachgebenden Teilen der tieferen Erdkruste ausgelöst, deren "Anfälligkeit" gegenüber Feuchtigkeitseinwirkungen zu metamorphen Umwandlungen führt. Damit wird zugleich vorübergehend das rheologische Verhalten des Gesteinsverbandes (Kap. 5.) verändert, da die Nachgebegrenze zu kleineren Werten verlagert wird. Die so beginnende Mobilisierung unterstützt die Ausweichtendenz des SiO_2, und die auf diesem Wege wachsende Basizität beeinflußt die metamorphe Umkristallisation. Diese wiederum ist mit Dehydratation verbunden, was eine Aufwärtsverdrängung der Feuchtigkeitszone und damit eine Wiederverfestigung von unten her zur Folge hat. Im überkritischen Bereich des Wassers entfällt diese leichte Löslichkeit von Ionen, was experimentelle PT-Teste eindeutig belegen (ELLIS, FYFE, HESSELGESSER, JASMUND, MOREY, MOSEBACH), andererseits wird das normalerweise unlösliche SiO_2 unter überkritischen Bedingungen in Wasser löslich, allerdings "molekulardispers", so daß kein Elektrolyt, sondern eine inerte (indifferente) Lösung entsteht.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

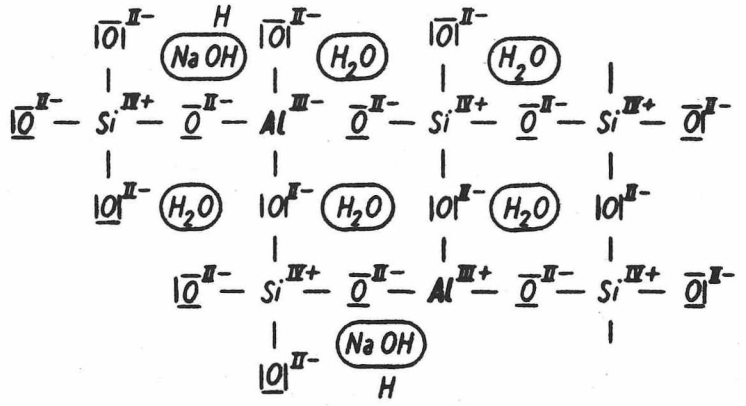


Abb. 44b. Al-Silikat-Situation

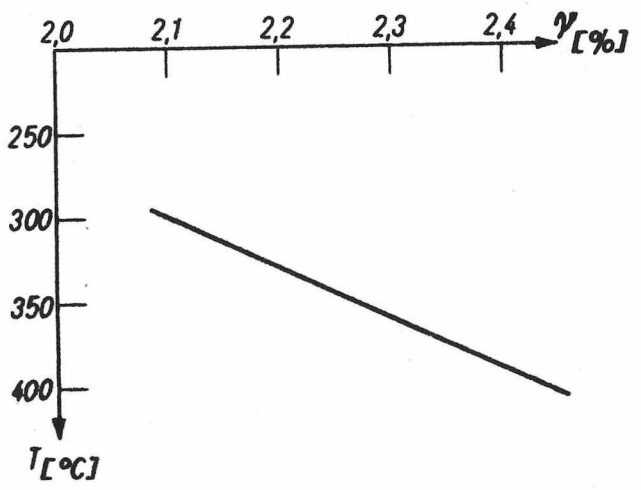


Abb. 44c. SiO_2-Löslichkeit in 0,5 m NaOH

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Damit entfallen in der kritischen Tiefe von 3,3 km die Ionenleitungsphänomene der Gesteinsporenfüllung. Der Grund dafür ist nunmehr erkennbar: Er beruht in der Auflösung der Molekülkopplungen und damit auf der Verhinderung der umhüllenden Hydratation.

Außerdem verschwinden druckbedingt die Poren l e e r volumina - wie Dichteuntersuchungen nach zunehmenden Druckbeanspruchungen nachweisen - und damit auch ihr Isolatorbeitrag zu dem Leitfähigkeitsverhalten der obersten Krustenregion, so daß hier, wie Abb. 44d zeigt, lediglich Halbleitungsphänomene verbleiben. (Ähnlich wie bei den Kristallfeld-Auswirkungen und dem magnetischen Verhalten sollen auch hier - bei den elektrischen Leitungserscheinungen, die ja auch eng miteinander verknüpft sind - keine strengen Abgrenzungen untereinander erfolgen, wobei - wie in Kap. 4. und 6. - die charakteristischen Unterschiede entsprechend herausgearbeitet und so verdeutlicht werden.)

Im Gitterverband spalten die atomaren Quantenzustände in eng benachbarte Energieniveaus auf, und damit in Bänder, die durch Energielücken - verbotene Zonen - voneinander getrennt sind. Jeder dieser Energieterme kann mit zwei Elektronen entgegengesetzten Spins besetzt werden, was am absoluten Nullpunkt realisiert ist. So entsteht hier bei Nichtmetallen ein voll besetztes sog. Valenzband, während alle anderen Bänder höherer Energie vollständig leer sind. Bei Metallen dagegen ist das nächsthöhere Band, das sog. Leitungsband, nur halb besetzt (bei T = 0 °K), oder beide überlappen sich, so daß hier keine verbotene Zone existiert.

Bei gestörten Gitterverbänden jedoch, die bei der planetaren Materie ja den Regelfall bilden, lassen sich die Verhältnisse in folgender Weise verdeutlichen:

1. Eingelagerte Fremdatome auf Zwischengitterplätzen können, da sie an den Bindungen unbeteiligt sind, leicht Elektronen abgeben und so als Elektronenspender (Donatoren) wirksam werden.
2. Ionen auf Regelgitterplätzen mit geringerer Wertigkeit als die ionaren Gitterpartner können als Elektronenfallen (Akzeptoren) wirksam werden.

Beide Störungsmöglichkeiten zusammen modifizieren die Situation der Energiebänder in nachstehender Form:

L e i t u n g s b a n d
Donatoren-Niveau

Akzeptoren-Niveau
V a l e n z b a n d

Mit zunehmender Temperatur werden diese Störstellen und ihre nächste Umgebung zwangsläufig aktiviert, so daß Elektronen einerseits vom Donatoren-Niveau in das Leitungsband gelangen, andererseits aber auch aus dem Valenzband in das Akzeptoren-Niveau. Im ersteren Falle entstehen so ionisierte (ortsfeste) Donatoren, im letzteren dagegen bewegliche "Löcher" im Valenzband, während die Elektronen im Akzeptoren-Niveau fixiert bleiben. Mit anderen Worten: Der Isolatorzustand bei T = 0 °K wandelt sich bei steigender Temperatur, und die planetare Materie erhält in zunehmendem Maße Halbleitercharakter, der bei weiterer Erwärmung in die Eigenhalbleitung einmündet, weil die wachsende Aktivierung dann die sprunghafte Überwindung der gesamten Energielücke - der verbotenen Zone also - ermöglicht, während zuvor alle Störstellen ionisiert wurden. Es besteht somit hier ein fließender Übergang vom Isolator über den Störstellen-Halbleiter zum Eigenhalbleiter.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

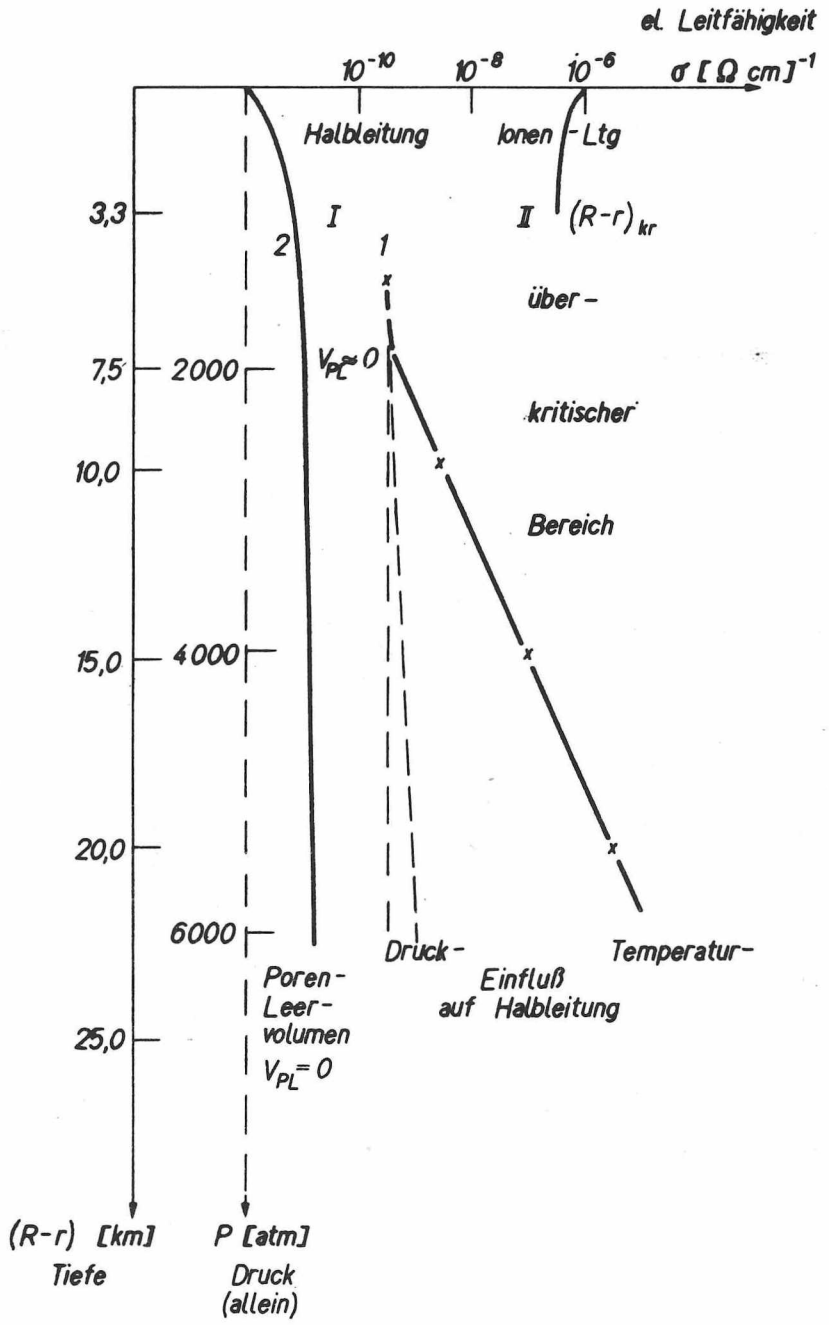


Abb. 44d. Elektrische Leitfähigkeit in der Erdkruste

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Um eine Vorstellung von der realen Situation zu erhalten, seien hier kurz einige Daten eingefügt: Die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband beträgt (größenordnungsmäßig) 1 eV; die mittlere Wärmeenergie kT des Gitterverbandes ergibt sich zu $8{,}61 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{°K}$ 300 °K = 0,02583 eV; die Elektronen besitzen im thermischen Gleichgewicht eine mittlere Energie von 3kT/2 und somit eine Geschwindigkeit $v = (3kT/m^*)^{1/2}$, wobei m^* die sog. effektive Masse kennzeichnet. Bei T = 300 °K folgt so im Bereich der nächsten Gitternachbarn eine durchschnittliche Geschwindigkeit von etwa 10^7 cm/s. Bei Einwirkung eines elektrischen Feldes $\mathfrak{E}$ ergibt sich

$$-e\mathfrak{E} = m^* dv/dt .$$

Die effektive Masse, auf die noch zurückzukommen sein wird, ist im übrigen richtungsabhängig und demzufolge ein Tensor, während die übliche Masse ein Skalar ist. Mit ihrer Hilfe lassen sich gute Näherungen an die realen Verhältnisse einschließlich derjenigen der Metalle erreichen.

Die Dichte der Energiezustände, die an den Bandrändern am größten ist, wobei sich dort ein parabelförmiger Verlauf ergibt, wird als Differenz gegenüber diesen Bandrändern dargestellt:

$$\varrho_z(E) \sim \sqrt{E - E_L} = \Delta E_L \sim \sqrt{E_v - E} = \Delta E_v ,$$

die Besetzungswahrscheinlichkeit dieser Energieniveaus mit Elektronen andererseits mit der FERMI-DIRAK-Verteilungsfunktion f(E)

$$W_n = f(E) = \{1 + e^{(E-E_F)/kT}\}^{-1} ,$$

wobei die FERMI-Energie E_F die Besetzungswahrscheinlichkeit 0,5 kennzeichnet. Für "Löcher" ergibt sich somit

$$W_p = 1 - f(E) = \{1 + e^{(E_F-E)/kT}\}^{-1} .$$

Für E > 2kT vereinfachen sich die Beziehungen wie folgt:

$$W_n \approx e^{-(E-E_F)/kT} ;$$

für E = 2kT werden

$$W_n = e^{-2} = 0{,}1353 ,$$

$$W_p \approx e^{-(E_F-E)/kT} ,$$

wie ein Vergleich zeigt:

$$W_n = 1/\{1 + e^{(E-E_F)/kT}\} = 1/8{,}344 = 0{,}12 .$$

Das bedeutet, daß man mit der MAXWELL-BOLTZMANN-Statistik arbeiten kann, solange die Elektronen- und "Löcher"-Konzentration bei T = 300 °K einen Grenzwert (in der Größenordnung von $10^{19}/cm^3$) nicht überschreitet. Dieser Wert folgt aus

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$N_{n_{gesamt}} = N_L \cdot W_n = 2\sqrt{(2\pi m_n kT/h)^3} \cdot W_n ,$$

$$N_{p_{gesamt}} = N_v \cdot W_p = 2\sqrt{(2\pi m_p kT/h)^3} \cdot W_p ,$$

$$N_{gesamt} \approx 10^{19}\sqrt{(\frac{m_{n,p}}{m} \cdot 0{,}02583)}/cm^3 .$$

Wachsender Druck und steigende Temperatur vermindern die Energielücke, wodurch die Eigenhalbleitung begünstigt wird.

Einen Sonderfall ungleichwertiger Ionen in Regelgitterplätzen stellt der Magnetit (Fe_3O_4) dar. Hier besteht (s. Kap. 6.) die Möglichkeit zu einem Elektronenaustausch (hopping events) zwischen Ferro- und Ferri-Ionen innerhalb der B-Lagen des Spinellgitters. Eine solche Austauschelektronenleitung bedeutet naturgemäß nicht nur einen Ladungstransport, sondern zugleich wegen des magnetischen Zustandes einen Spintransport, was andererseits nur im Zusammenhang mit den Kopplungen infolge der Wechselwirkungen im Gitterverband, und zwar den AB-Kopplungen zwischen den Lagen A und B und den BB-Kopplungen innerhalb der B-Lagen, zu erfassen ist. Dies ist vorerst nur näherungsweise möglich, nämlich unter Vernachlässigung der magnetischen Bahnmomente und der Spin-Bahn-Wechselwirkungen. Doch zeigt das Leitfähigkeitsmaximum von 10 $\Omega\ cm^{-1}$, daß diese Effekte nur sekundäre Bedeutung haben können.

Diese elektrischen Leitungsphänomene - einschließlich der metallischen - lassen sich im theoretischen Zusammenhang in folgender Weise erfassen und ableiten: Für das Verhalten der Elektronen innerhalb der Bandbereiche unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes ergibt sich zunächst

$$-e\mathfrak{E} = \mathfrak{K} = d\mathfrak{p}/dt = d\hbar\mathfrak{w}/dt ,$$

worin $\mathfrak{p}$ den Impuls, h das PLANCKsche Wirkungsquant, $\mathfrak{w}$ den Ausbreitungsvektor (die Wellenzahl) kennzeichnen und $\hbar = h/2\pi$ ist. Mit dem gestörten Energiewert $E_{\mathfrak{w}} = (\hbar\mathfrak{w})^2/2m$ und

$$\text{grad } E_{\mathfrak{w}} = \frac{\partial}{\partial\mathfrak{w}}(\hbar^2\mathfrak{w}^2/2m) = \hbar^2\mathfrak{w}/m ,$$

$$\mathfrak{v} = \mathfrak{p}/m = \hbar\mathfrak{w}/m = \hbar^2\mathfrak{w}/m\hbar = \text{grad } E_{\mathfrak{w}}/\hbar$$

folgt für die Beschleunigung

$$\frac{d\mathfrak{v}}{dt} = \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial\mathfrak{w}_x}\frac{\partial\mathfrak{w}_x}{\partial t} + \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial\mathfrak{w}_y}\frac{\partial\mathfrak{w}_y}{\partial t} + \frac{\partial\mathfrak{v}_x}{\partial\mathfrak{w}_z}\frac{\partial\mathfrak{w}_z}{\partial t} = \frac{1}{\hbar^2}\{\frac{\partial^2 E_{\mathfrak{w}}}{\partial\mathfrak{w}_x^2}\mathfrak{K}_x + \frac{\partial^2 E_{\mathfrak{w}}}{\partial\mathfrak{w}_x\partial\mathfrak{w}_y}\mathfrak{K}_y + \frac{\partial^2 E_{\mathfrak{w}}}{\partial\mathfrak{w}_x\partial\mathfrak{w}_z}\mathfrak{K}_z\}$$

bzw. mit Einführung des Tensors

$$T_{\xi\eta\zeta} = \frac{m}{\hbar^2}\frac{\partial^2 E_{\mathfrak{w}}}{\partial\mathfrak{w}_\xi\,\partial\mathfrak{w}_\eta}$$

für die Kraft

$$m\, d\mathfrak{v}/dt = (T\mathfrak{K}) .$$

Bei Quasi-Isotropie - wie im Falle der planetaren Materie - kann der Tensor durch den Mittelwert der Diagonalen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\{T_{\xi\xi} + T_{\eta\eta} + T_{\zeta\zeta}\}/3 = m \text{ div grad } E_{\varkappa}/3\hbar^2 = m/m_{eff.}$$

ersetzt werden; hierbei tritt an die Stelle der Elektronenmasse m die effektive Masse

$$m_{eff.}\, d\mathfrak{v}/dt = \mathfrak{K} .$$

Dieser Wert kennzeichnet die scheinbare Masse der Wellen"pakete", d. h. der Korpuskeln im Wellenbild des Elektrons.*) Die mittlere Geschwindigkeit

$$\bar{\mathfrak{v}} = \frac{a_o}{\pi\hbar} \int_{-\pi/a_o}^{+\pi/a_o} \frac{\partial E_{\varkappa}}{\partial \varkappa} f(E)\, d\varkappa$$

wird daher für $f(E) = 1$, d. h. Vollbesetzung des Energiebandes,

$$\bar{\mathfrak{v}} = \frac{1}{\hbar}\left[E_{\varkappa} - E_{\varkappa}\right] = 0 \;\hat{=}\; \sin x \Big|_{-\pi/a}^{+\pi/a} .$$

Verfolgt man das Verhalten eines einzelnen Elektrons, so wird dieses überraschende Zwischenergebnis sofort verständlich: In der Ruhelage am unteren Bandrand erfährt es die maximale Beschleunigung in Kraftrichtung und erhält so eine Geschwindigkeit, die es in höhere Energieniveaus des Bandes bringen muß. Die Geschwindigkeitszunahme sinkt dabei stetig. In der Bandmitte wird die Maximalgeschwindigkeit erreicht, und in der oberen Bandhälfte erfährt es eine zunehmende Bremsung, die zu $\mathfrak{v} = 0$ an der oberen Bandgrenze führt. Bei weiterer Krafteinwirkung vollzieht sich ein rückläufiger Vorgang in Gegenkraftrichtung, wodurch das Elektron wieder in die Ausgangsposition gelangt. Im Mittel ergibt sich somit für $\mathfrak{v}$ der Wert Null. Entsprechen den 2N Energietermen des Bandes gleich viele Elektronen - ist das Band also voll besetzt -, dann müssen den Hebungen im Band gleich viele Senkungen gegenüberstehen, so daß im Mittel keine Energie dem elektrischen Feld entnommen werden kann. Das entspricht dem Isolatorzustand oder den Verhältnissen der Nichtmetalle bei $T = 0$.

Anders liegen die Auswirkungen allerdings, wenn das Band nicht voll besetzt ist. Dann kann der positive Teil der Beschleunigungen den negativen übertreffen; das Optimum ist bei Halbbesetzung zu erwarten, da dann die Elektronen aus der unteren Bandhälfte (positiv) beschleunigt und damit in die obere Bandhälfte gehoben werden. Dieser Fall liegt bei den Metallen vor, worauf ihre hohe elektrische Leitfähigkeit beruht. Auf diesem Wege werden auch die Verhältnisse bei den Halbleitern verständlich.

Mit zunehmender Temperatur nehmen aber auch die Thermoschwingungen der Gitterpartikeln zu und bewirken dadurch zwangsläufig auch Streuprozesse. Bezeichnet man mit $\mathfrak{g}$ den Ausbreitungsvektor dieser thermischen Schwingungen im Gitterverband, dann gelten die Beziehungen

$$\mathfrak{g} = \varkappa' - \varkappa , \qquad h\nu_{\mathfrak{g}} = E_{\varkappa'} - E_{\varkappa} .$$

Als Stationaritätsbedingung tritt ferner die Forderung nach gegenseitiger Kompensation der f(E)-Änderungen durch Feld und Gitter hinzu, was nach obigem in folgender Weise for-

---

*) $E_{\varkappa} = \hbar\omega(\varkappa)$: $\mathfrak{v} = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E_{\varkappa}}{\partial \varkappa} = \frac{\partial \omega}{\partial \varkappa} \;\hat{=}\;$ Gruppengeschwindigkeit der Wellen"pakete"

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

muliert werden kann:

$$\dot{\bar{\mathfrak{v}}} = \mathfrak{K}/m_{eff.} = \bar{\mathfrak{v}}/\tau_R ,$$

worin τ_R die Relaxationszeit kennzeichnet:

$$\bar{\mathfrak{v}}(t) = \mathfrak{v}_o e^{-t/\tau_R} , \qquad \bar{\mathfrak{v}}_{t=\tau_R} = \bar{\mathfrak{v}}/e ;$$

sie nimmt mit wachsender Partikelanzahl und mit der Temperatur ab. Für die spezifische elektrische Leitfähigkeit folgt somit

$$\sigma_{el.} = Ne^2\tau_R/m_{eff.} .$$

Anhand dieser Gesetzmäßigkeiten der elektrischen Leitfähigkeit unter planetaren Bedingungen wird das Leitungsverhalten im Bereich der Asthenosphäre (vgl. Abschnitt 5.2.), wo die Temperatur dem Schmelzwert am nächsten kommt, sofort verständlich, weil es den dortigen Verhältnissen entsprechend zu erwarten ist.*)

Was schließlich den Übergang zur "metallischen" Leitfähigkeit in der Kernregion anbelangt, so ist hier der Auslösungsfaktor der verdichtende Strukturwechsel vom NaCl- zum CsCl-Gitter, der eine sprunghafte Verengung der verbotenen Zone bewirkt und damit zugleich die Besetzung des Leitungsbandes auf den Wert 1/2 erhöht - entsprechend der metallischen Situation. Dagegen sind im Krustenbereich die Leitungsvorgänge 1. wegen der Heterogenität des Gesteinsverbandes und 2. infolge der regionalen Unterschiede des Temperaturgradienten (die sogar lokal schwanken können), wie die nachstehende Übersicht zeigt, extrem komplex.

Schwankungsbereiche des Temperaturgradienten

Europa:	UdSSR:	10,0 ... 15,0 °C/km	
	Polen:	23,0	
	Ungarn:	41,0 ...100,0	
	Österreich:	17,3 ... 23,0	
	Schweiz:	20,9 ... 32,8	
	Großbritannien:	13,0 ... 78,6	
Amerika:	USA:	9,0 ... 39,4	
	Canada:	9,0 ... 65,0	
Asien:	Japan:	9,0 ... 45,0	(vier verschiedene Zonen)
	Indien:	10,4	
	Iran:	10,6 ... 21,4	
Afrika:		10,3 ... 62,0	
Atlantik:		12,0 ...370,0	
Pazifik:		8,0 ...578,0	

*) Beim Olivin-Spinell-Übergang lösen die Verringerung der Nächstnachbarn-Distanz im Gitterverband sowie die Kovalenz die Eigenhalbleitung aus, wodurch die elektrische Leitfähigkeit um zwei Größenordnungen steigt.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Indischer Ozean:	10,0 ... 295,0 °C/km
Arktischer Ozean:	29,5 ... 68,3

Mit diesen thermischen Problemen wird sich das nächste Kapitel befassen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

8. Thermisches Verhalten

Ein wesentlicher Bestandteil systematischer Untersuchungen der thermischen Probleme des planetaren Inneren liegt darin, gleich zu Beginn die Ausgangssituation oder zumindest markante Zwischenstationen anhand der überschaubaren oder gesicherten terrestrischen Besonderheiten zu erkunden, um so nutzlose Spekulationen zu vermeiden. Hier sind in erster Linie zwei Fragen zu klären:

1. Kann man von einer sog. "heißen Entstehung" des Planetensystems ausgehen, der eine allmähliche Abkühlung aus dem glühenden Zustand und schließlich die Erstarrung folgte, oder
2. kann man zumindest eine totale Schmelz-Zwischenphase unterstellen - wie in der ELSASSER-Hypothese einer gravitativen Differentiation eines Eisenkerns?

Beide Fragen, die ja unter bestimmten Bedingungen nur zwei aufeinanderfolgende Prozeßabschnitte betreffen, sollen mit Hilfe der Gesetzmäßigkeiten der Wärmeübertragung zu klären versucht werden.

Ausgangspunkt dieser Untersuchungen ist die bekannte Differentialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \vartheta\left\{\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial T}{\partial r}\right\} ,$$

worin $\vartheta = \lambda/\varrho c_v$ die Temperaturleitfähigkeit, λ die Wärmeleitfähigkeit, ϱ die Dichte und c_v die spezifische Wärme kennzeichnen und wo zu Beginn

$$T_{t=0} = T_A \quad \text{für} \quad r \lessgtr R_o$$

sowie für die Oberfläche die Bedingung

$$\left\{\frac{\partial T}{\partial r}\right\}_{r=R} = -\frac{\alpha}{\lambda} T_{r=R}$$

mit dem Übergangsfaktor α gilt. Mit dem Ansatz

$$T = f(t)\,\varphi(r) = c\,\exp[-\chi^2\vartheta t]\varphi(r)$$

folgt

$$\nabla^2\varphi + \chi^2\varphi = 0$$

bzw. im vorliegenden Fall

$$\frac{d^2\varphi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\varphi}{dr} + \chi^2\varphi = 0 ,$$

und mit

$$\varphi(r) = \varkappa\,\mathrm{si}(\chi r) , \qquad c = 1$$

ergibt sich

$$T = \varkappa\,\exp[-\chi^2\vartheta t]\,\sin(\chi T)/(\chi r)$$

sowie für χ

$$\left\{\frac{d\,\mathrm{si}(\chi r)}{dr}\right\}_{r=R} = -\frac{\alpha}{\lambda}\{\sin(\chi r)\}_{r=R} ,$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\chi R \cos(\chi R) = (1 - \frac{\alpha}{\lambda} R)\sin(\chi R) .$$

Die Anfangssituation läßt sich daher wie folgt darstellen:

$$T_{t=0} = \sum_{i=1}^{\infty} \varkappa_i \, si(\chi_i r)$$

bzw. mit Beteiligung der FOURIER-Reihenentwicklung für $\varkappa_i$

$$\varkappa_i = \int_0^R T_A(\chi_i r)\sin(\chi_i r)dr / \int_0^R \sin^2(\chi_i r)dr$$

in der Form

$$T/T_A = \sum_{i=1}^{\infty} 2\{[\sin(\chi_i R) - \chi_i R \cos(\chi_i R)]/[\chi_i R - \sin(\chi_i R) \cos(\chi_i R)]\}\exp[-(\chi_i R)^2 \frac{\vartheta t}{R^2}] \times$$

$$\times \, si(\chi_i R \frac{r}{R}) .$$

Daraus folgt mit $r = 0$: $T_{Zentrum}/T_A$ sowie mit $r = R$: $T_{Oberfläche}/T_A = T_2/T_A$. Dies verdeutlicht Abb. 45.

Es muß daher in beiden Fällen (1. und 2.) notwendigerweise eine einheitliche Krustenregion erwartet werden, was im Widerspruch zu den realen terrestrischen Gegebenheiten steht. Da es andererseits absurd wäre, die Entstehung des Planeten Erde als Singularität anzusehen, müssen die zwei vorausgeschickten Fragen in negativem Sinne beantwortet werden (zumal auch Versuche, die terrestrischen Gegebenheiten mit Hilfe von Hypothesen über Erdexpansion oder irreversible Ozeanisierung zu deuten, scheiterten). Die thermische Entwicklung muß somit im Rahmen einer kalten Akkumulation kosmischen Staubes (mit Gaspartikeln) und nachfolgender (begrenzter) Erwärmung - infolge des Zerfalls der nachweisbaren radioaktiven Bestandteile - untersucht werden. Die in diesem letzteren Zusammenhang entscheidenden terrestrischen Besonderheiten, die Berücksichtigung finden müssen, sind die markanten Unterschiede zwischen den kontinentalen und den ozeanischen Regionen im Krusten- und subkrustalen Obermantel- und Asthenosphärenbereich, die eine ungleichmäßige Wärmeübertragung voraussetzen.

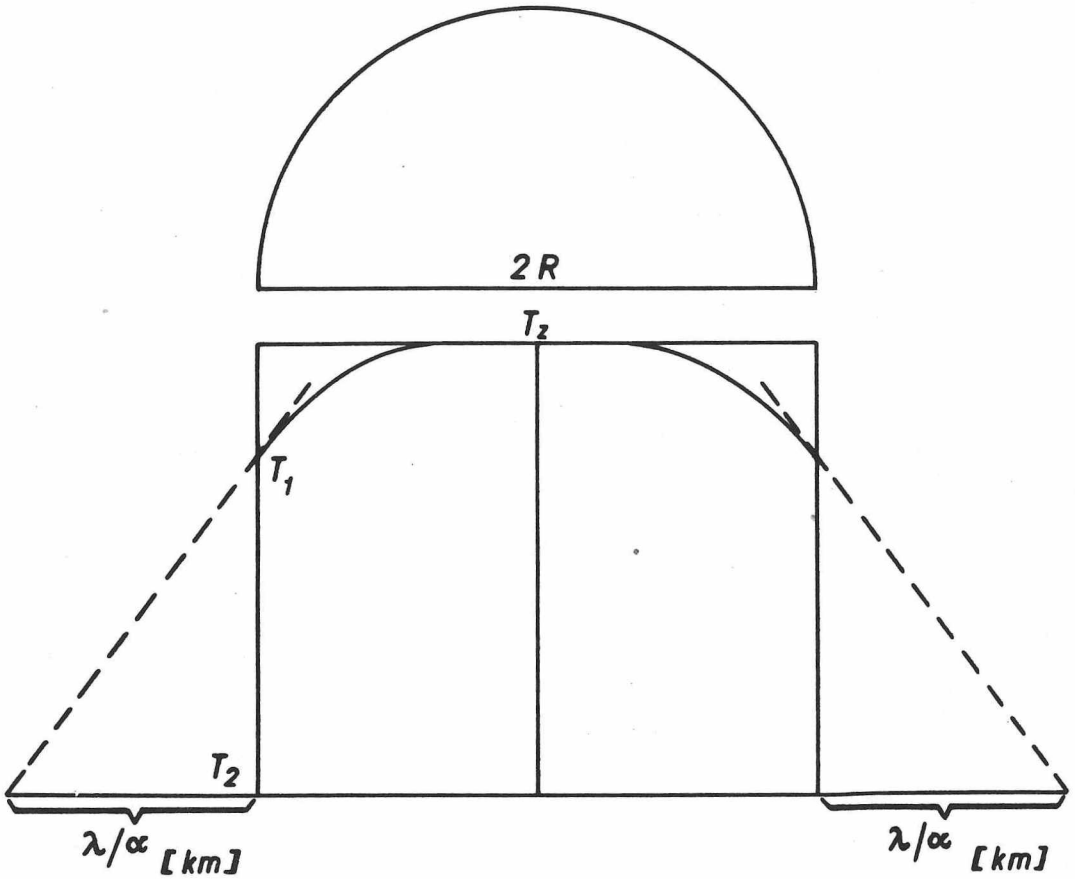
Es ist daher naheliegend, die bisher dargestellten und diskutierten Ergebnisse hinsichtlich des Hauptbestandteils dieses oberen Mantels - des Olivins*) - in diese Untersuchungen einzubeziehen, zumal mit diesem hochdruckbedingten Phasenübergang des Olivins von der Inselsilikat- in die Spinellstruktur deutliche Unterschiede in den verschiedenen Teilen seines Mischungskomplexes (von Fayalit bis Forsterit) erkennbar wurden.

Untersucht man die PT-Abhängigkeit der Wärmeleitung und Wärmestrahlung im Detail, so ergibt sich im obigen Zusammenhang das folgende Bild: Die Wärme l e i t u n g , die auf der Ausbreitung thermischer Gittervibrationen (Phononen) beruht, erfährt durch die wärmebedingte Ausdehnung des Gitterverbandes (zunächst) eine Schwächung, die in zunehmenden Tiefen des Planeteninneren durch den wachsenden Druck fortschreitend verringert und

---

*) Dies wird unter anderem durch die Dichtezunahme im oberen Mantel um $\Delta\varrho = 0{,}6$ g/cm^3 = = 13,3 % belegt, wovon der Olivin-Spinell-Übergang allein schon 11 % "erbringt".

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057



$=[kcal/km^2 \cdot h \cdot {}^\circ C] / [kcal/km^2 \cdot h \cdot {}^\circ C / km]$

$= -\{T_1 - T_2\} / \{grad\ T\}_1$

$$\frac{d^2Q}{dF\,dt} = \alpha \{T_1 - T_2\}$$

$$= \lambda \{grad\ T\}_1$$

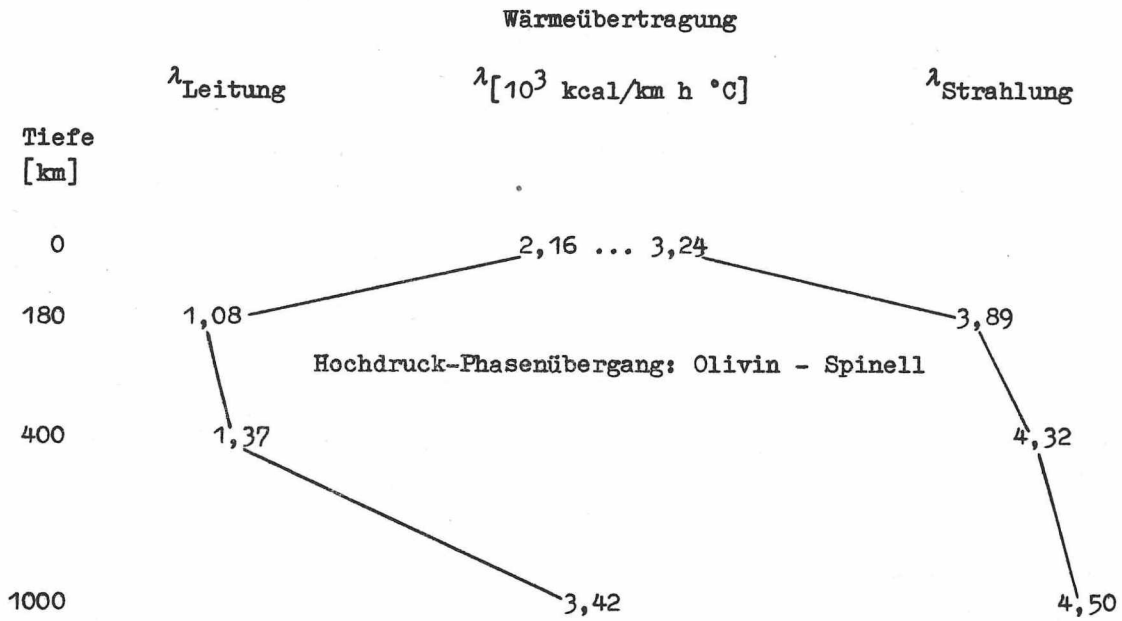
$$\{grad\ T\}_1 = -\frac{\alpha}{\lambda} \{T_1 - T_2\}$$

Abb. 45. Temperaturverlauf

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

schließlich überkompensiert wird. Die Wärme s t r a h l u n g dagegen setzt Transparenz (mithin Durchlässigkeit) des Gitterverbandes gegenüber Strahlungsquanten (Photonen) voraus, die erst durch quasifreie Elektronen (d. h. bei erhöhter elektrischer Leitfähigkeit) vermindert wird, da letztere eine Streuung der Photonen bewirken.

Berücksichtigt man diese Detailergebnisse (BULLARD, CLARK, v. HERZEN, LUBIMOVA, SCHMUCKER, PITT, TOZER), so ergeben sich im Zusammenhang mit dem Olivin-Spinell-Übergang und der Tatsache, daß die Spinellphase eine um zwei Größenordnungen erhöhte elektrische Leitfähigkeit aufweist, die sich sprunghaft mit der Kovalenz und der Eigenhalbleitung einstellt, diese Folgerungen hinsichtlich der Wärmeübertragung (die Berechnungsunterlagen sind im Anhang zu diesem Kapitel zusammengestellt):



Setzt man die Wärmeübertragung durch Wärmeleitungs- und -strahlungseffekte gleich 100 %, dann ergeben sich

1. für die hochdruckbedingte γ-Spinell-Phase des Olivins, d. h. für den Mischungsbereich Fayalit bis 70 Mol-% Forsterit, wegen des hier "blockierten" Strahlungsanteils lediglich 21,7 ... 24,0 %, im Mittel also 22,8 %,
2. dagegen für die β-Forsterit-Phase des Olivins, d. h. für den Mischungsbereich 20 Mol-% Fayalit + 80 Mol-% Forsterit bis Forsterit, außer den vollen 100 % noch der aus der Umströmung folgende Anteil von 77,2 % aus dem abschirmenden Bereich 1.

Das Verhältnis der Wärmeübertragung zwischen der β-Forsterit- und der γ-Spinell-Region beträgt somit 7,7, also annähernd das Achtfache.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Dieser Unterschied in der Wärmeübertragung ist völlig ausreichend, um einesteils eine partielle Aufschmelzung mit anschließender Differentiation zu bewirken, anderenteils all dies zu verhindern; der erstere Fall wäre nach obigem dem β-Forsterit-Anteil zuzuordnen, der letztere der γ-Spinell-Phase.

Stellt man jetzt diesen Ergebnissen die Verteilungsprozente der Kontinent- und Ozean-Regionen in der Aufgliederung

Region der kontinentalen Schilde:	20,6 %	29,2 %
junge Faltenzonen:	8,2 %	
vulkanische Inseln:	0,4 %	
Schelf- und Kontinentalhangzonen:	18,2 %	70,8 %
Tiefseeregion:	52,6 %	
	100,0 %	

gegenüber, so ergibt sich eine auffallende Übereinstimmung, zumal die Phasenschranke zwischen der β-Forsterit- und der γ-Spinell-Phase, d. h. zwischen 30 Mol-% Fayalit + + 70 Mol-% Forsterit und 20 Mol-% Fayalit + 80 Mol-% Forsterit, als Übergangszone partiell durchlässig für die Wärmestrahlung ist.

Mit dieser erwähnten (gravitativen) Differentiation, die allerdings regional begrenzt war, sanken die dichteren Gesteinsanteile ab, und die geringer dichten Feldspate und Feldspatvertreter - einschließlich ihrer (zur Stabilisierung benötigten) K^{40}-Spuren - wurden zur Oberfläche hin verdrängt, wodurch sich die gegenwärtige Verteilung der Radioaktivität ergab, die bekanntlich in der Kontinentalregion oberflächennah, in der Tiefseeregion dagegen tiefreichend ist.

Der A b s c h i r m e f f e k t ist, wie sich leicht zeigen läßt, unabhängig von der Vorkommenshäufigkeit der Olivin-Komponenten, also für 80 % forsteritreichen Olivin gleich wirksam. Mit zunehmender Tiefe weitet sich der Bereich der β-Forsterit-Phase, was einer Zunahme der Wärmedurchlässigkeit entspricht, Der Grund hierfür liegt darin, daß die Mg-Anteile eine zunehmende Verdichtung der kovalent gebundenen γ-Phase behindern. Die Abschirmung der Wärmestrahlung verringert sich somit in größeren Tiefen. Für die regional begrenzte Differentiation sind jedoch die Verhältnisse am oberen Rand des druckbedingten Phasenübergangs Olivin → Spinell entscheidend.

Trotz dieser übereinstimmenden Ergebnisse wäre es zweckmäßig, den Zusammenhang noch von einem völlig unabhängigen Blickwinkel aus überprüfen zu können. Hierfür bietet sich die Höhenhäufigkeitsverteilung der terrestrischen Oberfläche an, die sich durch folgende drei GAUSS-Verteilungen darstellen läßt:

$$f_i(H) = a_i \frac{h_i}{\sqrt{2\pi}} \exp[-h_i^2(H - H_i)^2/2]$$

$$= 112 \cdot 10^6 \frac{0,576}{\sqrt{2\pi}} \exp[-0,576^2(H - 0,5)^2/2] \quad \text{(kontinentale Region)}$$

$$= 310 \cdot 10^6 \frac{0,904}{\sqrt{2\pi}} \exp[-0,904^2(H + 4,6)^2/2] \quad \text{(ozeanische Region)}$$

$$= 94 \cdot 10^6 \frac{3,21}{\sqrt{2\pi}} \exp[-3,21^2(H - 0,1)^2/2] \quad \text{(nachträgliche Sedimentation)}$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Hier wird somit die innere Situation innerhalb der Kruste und der subkrustalen Bereiche völlig "ausgeklammert". Diese sog. hypsometrische Kurve hat einen zweigipfligen Verlauf mit je einem Maximalwert bei +0,5 und bei -4,6 km, was auf eine jeweils unabhängige Entstehung verweist, da bei gemeinsamer Entstehung statistisch nur eine einzige GAUSS-verteilung auftreten dürfte. Dies läßt sich leicht mit einer Regressionsanalyse überprüfen.

Geht man einerseits von der Verteilung

$$W = \binom{N}{k} p^k (1 - p)^{N-k} = \frac{N!}{k!(N - k)!} p^k (1 - p)^{N-k}$$

der Alternativwahrscheinlichkeiten (p) der Olivin-Hochdruck-Modifikationen aus - mit $p = 0{,}2$ im Durchlaßbereich der β-Forsterit-Phase und $p = 0{,}7$ im Abschirmbereich der γ-Spinell-Phase (hier gegenüber der Wärmestrahlung) -, so ergeben sich die in Tab. 13 dargestellten Verhältnisse im Mischungsbereich (1 - a) Fayalit, a Forsterit.

Tab. 13

k	W	a	W	
0	0,000	1,0	0,028	
1	.		0,113	
2	.		0,211	
3	.	0,8	0,246	β-Forsterit-Phase
4	.		0,200	
5	0,001	0,7	0,120	
6	0,006		0,055	
7	0,019		0,020	
8	0,049	0,5	0,006	
9	0,101		0,001	
10	0,165			
11	0,210	0,3	γ-Spinell-Phase	
12	0,204			
13	0,146			
14	0,073			
15	0,023			
16 = N	0,003			

Andererseits lassen sich anhand der Hochdruckphasen-Situation die folgenden Wahrscheinlichkeiten direkt hinschreiben:

$$p_{11} = P(\beta = 1, \gamma = 1) = 1/10 , \qquad p_{12} = P(\beta = 1, \gamma = 0) = 2/10 ,$$

$$p_{21} = P(\beta = 0, \gamma = 1) = 7/10 , \qquad p_{22} = P(\beta = 0, \gamma = 0) = 0 ,$$

aus denen sich die Randverteilungen

$$p_{.1} = p_{11} + p_{21} = 8/10 , \qquad p_{.2} = p_{12} + p_{22} = 2/10 ,$$

$$p_{1.} = p_{11} + p_{12} = 3/10 , \qquad p_{2.} = p_{21} + p_{22} = 7/10$$

und die Momente

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$m_{10} = 1 \cdot 3/10 + 2 \cdot 7/10 = 17/10 ,$$

$$m_{01} = 1 \cdot 8/10 + 2 \cdot 2/10 = 12/10$$

sowie die bedingten Verteilungen

$$p_{11}/p_{1.} = 1/3 , \quad p_{12}/p_{1.} = 2/3 , \quad p_{21}/p_{2.} = 1 , \quad p_{22}/p_{2.} = 0 ,$$

$$p_{11}/p_{.1} = 1/8 , \quad p_{12}/p_{.2} = 1 , \quad p_{21}/p_{.1} = 7/8 , \quad p_{22}/p_{.2} = 0$$

und die Erwartungswerte

$$E(Y|X = 1) = 1 \cdot 1/3 + 2 \cdot 2/3 = 5/3 ,$$

$$E(Y|X = 2) = 1 \cdot 1 + 2 \cdot 0 = 1 ,$$

$$E(X|Y = 1) = 1 \cdot 1/8 + 2 \cdot 7/8 = 15/8 ,$$

$$E(X|Y = 2) = 1 \cdot 1 + 2 \cdot 0 = 1$$

und schließlich das zentrale Moment

$$\mu_{11} = E[(\bar{X} - m_{10})|(\bar{Y} - m_{01})] = 0,2$$

ableiten lassen. Mit den Standardabweichungen $\sigma_{1,2} = 1,41$ ergibt sich dann der Korrelationskoeffizient

$$\varrho = \mu_{11}/\sigma_1\sigma_2 = 0,1 .$$

Die Gleichungen der Regressionsgeraden nehmen daher die nachstehende Form an:

$$y - m_{01} = \varrho \frac{\sigma_1}{\sigma_2}(x - m_{10}) , \qquad y = 0,1x + 1,03 ,$$

$$y - m_{01} = \frac{1}{\varrho} \frac{\sigma_1}{\sigma_2}(x - m_{10}) , \qquad y = 10x - 15,8 ;$$

ihr Verlauf ist im ersten Falle nahezu parallel zur horizontalen x-Achse, im zweiten fast vertikal (im Winkel von 5° zur y-Achse), was auf weitgehende Unabhängigkeit voneinander verweist.

Soviel zu der Wärmeübertragung durch Wärmeleitungs- und -strahlungsvorgänge, wobei - was bisher nicht besonders hervorgehoben wurde - nur eine begrenzte Temperaturdifferenz (ΔT) eine notwendige Vorbedingung ist; der Unterschied zwischen den Temperaturwerten der Unter- und der Oberseite der kugelschalenförmigen Mantelzonen des planetaren Inneren darf also einen kritischen Wert nicht erreichen, der gleichsam das "Leistungslimit" dieser Übertragungsvorgänge kennzeichnet.

Wird dagegen diese kritische Temperaturdifferenz überschritten, so können Wärmeleitung und -strahlung diese Situation nicht mehr allein bewältigen, und es setzt ein Wärme- und Materietransport ein - ein konvektiver Prozeß also -, der zugleich einen Entropietransport einleitet. Dies bedeutet, daß die Gleichgewichtssituation verlassen wurde, für die nach dem II. Hauptsatz der Thermodynamik $dS > 0$ mit $S = k \ln W$ gilt. Es bilden sich dann Konvektionszellen, in deren Zentren der Auftrieb dominiert und an deren Rändern eine Abwärtsbewegung einsetzt. Bei geeigneten Randbedingungen können so

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

hexagonal geformte Zellen (BENARD) oder bei ebenen oder gekrümmten Schichten Rollzellen entstehen. In diesem überkritischen Bereich gilt somit $dS < 0$, wenn die äußere Entropie-Änderung dS_a die innere dS_i übersteigt; das bedeutet, daß der ruhende Zustand dort instabil und vom konvektiven abgelöst wird.

Um diese Stabilitätsverhältnisse zu untersuchen, ist es zweckmäßig, zu dimensionslosen Größen überzugehen, weil mit der dann erreichbaren Ähnlichkeit generelle Lösungen möglich werden, unabhängig von der jeweiligen speziellen Situation. Hierfür sind alle beteiligten physikalischen Größen und ihre Einheiten zu berücksichtigen:

Länge	l	[m]
dynamische Viskosität	η	[kg/h m]
Wärmeleitfähigkeit	λ	[kcal/m h °C]
spez. Wärme/Volumen	$c_p\varrho$	[kcal/m^3 °C]
Temperaturdifferenz	ΔT	[°C]
Auftriebskraft/Vol.·°C	$\varrho g\beta$	[kg/h^2 m^2 °C]*)
Wärmeübergangsfaktor	α	[kcal/m^2 h °C]

und in einem Potenzprodukt zusammenzufassen:

$$l^s \eta^u \lambda^w (c_p\varrho)^v \, \Delta T^x (\varrho g\beta)^y \alpha^z \, .$$

Nach Einsetzen der Einheiten folgt daraus:

$$m^s \, kg^u \, h^{-u} \, m^{-u} \, kcal^w \, m^{-w} \, h^{-w} \, °C^{-w} \, kcal^v \, m^{-3v} \, °C^{-v} \times$$
$$\times \, °C^x \, kg^y \, h^{-2y} \, m^{-2y} \, °C^{-y} \, kcal^z \, m^{-2z} \, h^{-z} \, °C^{-z} \, .$$

Die 5 Bestimmungsgleichungen lauten daher:

$$\begin{array}{lrrrrrrrrrrl}
l_{[m]} & s & -u & -3v & -w & & -2y & -2z & = & 0 \, , \\
t_{[h]} & & -u & & -w & & -2y & -z & = & 0 \, , \\
T_{[°C]} & & & -v & -w & +x & -y & -z & = & 0 \, , \\
Q_{[kcal]} & & & v & +w & & & +z & = & 0 \, , \\
m_{[kg]} & & u & & & & +y & & = & 0 \, .
\end{array}$$

7 - 5 = 2 Exponenten können willkürlich festgelegt werden (hier y und z) und werden abwechselnd 1 und 0 gesetzt. Dann folgen die nachstehenden dimensionslosen Gruppen:

$$\frac{l^3 c_p\varrho \, \Delta T \, \varrho g\beta}{\eta\lambda} = Ra = \text{RAYLEIGH-Zahl} > 1700 \quad \text{(Bedingung für Konvektion)}$$

$$\frac{l^2 \overbrace{lg \, \beta \, \Delta T}^{v^2}}{\nu^2} \frac{\nu c_p\varrho}{\lambda} = Gr \cdot Pr = \text{GRASHOF-Zahl} \cdot \text{PRANDTL-Zahl}$$
$$= Re^2 \cdot Pr = (\text{REYNOLDS-Zahl})^2 \cdot \text{PRANDTL-Zahl},$$
$$\frac{\alpha l}{\lambda} = Nu = \text{NUSSELT-Zahl} \, .$$

---

*) g: Schwerebeschleunigung, β: thermischer Ausdehnungskoeffizient

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Voraussetzung für diese Betrachtungsweise ist, daß abgeleitete Größen, wie beispielsweise die Zähigkeit, nur in Potenzprodukten der Grundeinheiten ausgedrückt werden und nicht in Kenngrößen (z. B. ENGLER-Grad bei der kinematischen Zähigkeit ν). Nur dann ist das Verhältnis zweier abgeleiteter Größen von der jeweiligen Wahl der Grundeinheiten (z. B. h oder s) unabhängig.

Was schließlich die physikalische Bedeutung dieser dimensionslosen Größen anbelangt, so läßt sich durch eine Umformung

$$Gr/Re^2 = \varrho g \beta \, \Delta T / \frac{\varrho v^2}{l}$$

zeigen, daß so das Verhältnis von Auftriebskraft/Volumen zu Trägheitskraft/Volumen entsteht.

Als nächster Schritt sind die Möglichkeiten zu solchen Konvektionsprozessen in der terrestrischen Mantelregion zu untersuchen, wobei zugleich die Frage nach möglichen Beeinträchtigungen dieser Vorgänge durch die hochdruckbedingten Phasenübergänge im oberen Mantel in die Betrachtungszusammenhänge mit einzubeziehen ist.

Um von vornherein die Untersuchungen auf die realen Gegebenheiten zu begrenzen, ist zu berücksichtigen, daß die globale Erkundung von Orogenese und Metamorphismus ergeben hat, daß nicht Stationarität, sondern Episodizität zu erwarten ist, da eindeutig zeitgleiche Maxima in allen Kontinenten nachzuweisen sind (STILLE, GASTIL, KÖLBEL), die jedoch nicht streng periodisch - d. h. nicht in exakt gleichen Zeitintervallen - auftreten. Episodische Konvektionsprozesse müssen zwangsläufig die Verhältnisse an der Oberfläche beeinflussen und so erkennbar werden. Die nachgewiesene Zeitspanne zwischen zwei solcher Maxima liegt in der Größenordnung von $100 \cdot 10^6$ Jahren.

Für die Einbeziehung der Phasenübergänge ist es erforderlich, die CLAUSIUS-CLAPEYRON-Gleichung

$$Q_1 = \frac{dP}{dT_U} T \, \Delta V$$

als Ausgangspunkt der Untersuchungen zu wählen, die die latente Wärme (Q_1) bestimmen läßt, welche bekanntlich zugeführt werden muß, um eine isotherm-isobare Phasenumwandlung (pro Gramm) zu ermöglichen. Diese latente Wärme ist außer von Temperatur und Volumenänderung von den Druckveränderungen mit der Umwandlungstemperatur abhängig, die aus den seismologischen Erkundungsergebnissen bzw. aus experimentellen Hochdruck-Hochtemperatur-Untersuchungen abzuleiten sind. So steht also bereits fest, daß die erforderlichen Aufschlüsse auf diesem Wege erreichbar sind. Mit $dP/dT_U \approx 60$ bar/Grd, $T \approx 2 \cdot 10^3$ Grd, $\Delta V = -\Delta\varrho/\varrho^2 = 0{,}04$ cm^3/g folgt

$$Q_1 = -116 \text{ cal/g} \qquad \text{(endotherm: -)} .$$

Aus dem Verhältnis $-Q_1/c$ [cal/g Grd] zwischen latenter und spezifischer Wärme ergibt sich die zur Auslösung konvektiver Vorgänge erforderliche Temperaturdifferenz

$$-Q_1/c \approx 445 \text{ Grd} .$$

Der Gradient der Umwandlungstemperatur (∇T_u) folgt aus

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$\frac{dT_u}{dP} \approx 1/60 \text{ bar/Grd}$$

mit $dP = g\varrho\, dz$ und damit

$$\frac{dT_u}{dz} = \frac{g\varrho}{60 \cdot 10^6} \text{ dyn/cm}^2 \text{ Grd} .$$

Nach Einsetzen der entsprechenden Werte für die Schwerebeschleunigung ($g \approx 10^3$) und die Dichte ($\varrho \approx 3{,}47$) folgt

$$\nabla T_{u_z} \approx 5{,}78 \text{ Grd/km}$$

im Gegensatz zum adiabatischen Temperaturgradienten

$$\nabla T_{ad_z} \approx 0{,}5 \text{ Grd/km} .$$

Konvektionsprozesse lösen naturgemäß Störungen im thermischen Zustand der beteiligten Bereiche aus, die allerdings allmählich und graduell durch Wärmeleitungsvorgänge reduziert werden:

$$\Delta T = a e^{-t/\tau} .$$

Für episodische Konvektion ist es daher von Interesse, die Zeitspanne abzuschätzen, die benötigt wird, um solche thermische Störungen abzubauen:

$$t_R = \tau , \qquad \Delta T_{t_R} = a/e .$$

Da es sich hierbei um ein zeitlich veränderliches Temperaturfeld (ohne Wärmequellen) handelt, das einen Ausgleich anstrebt, gilt die Differentialgleichung

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \vartheta \nabla^2 T (+ \frac{\vartheta}{\lambda} Q)$$

und für eine Schicht mit der erhöhten Temperatur (ΔT) und der Dicke $2z$

$$\Delta T = \Delta T_o \, e^{-\vartheta t/z^2} .$$

Daraus folgt

$$\tau = t_R = z^2/\vartheta \approx 2{,}4 \cdot 10^6 \text{ Jahre}$$

für $z^2 = 1{,}21 \cdot 10^{12}$ cm^2, $\vartheta = 0{,}017$ cm^2/s, ein Wert also, der in der Größenordnung von nur etwa 1 % der oben erwähnten Episodenzeitspanne liegt. Das bedeutet, daß der effektive Radius der Konvektion begrenzt ist ($z = 70$ km).

Für die Auslösung ist ferner die Überschreitung eines kritischen rheologischen Wertes der Materie der Mantelregion erforderlich, was im Einklang ist mit den Verhältnissen in einem Zweikomponentensystem, das in Kap. 5.2. behandelt wurde. Entstehung und Ablauf sind daher in folgender Weise fixiert: Unter den Bedingungen tiefer Mantelzonen planetarer Festkörper werden durch die (radioaktiv ausgelöste) Erwärmung Temperaturen erreicht, die zwar unter dem (dort druckbedingt erhöhten) Schmelzwert liegen, die aber andererseits zugleich die kritischen Werte für die - fehlordnungsbedingt anfälligeren - Intergranularbereiche überschreiten. Hier setzt der Konvektionszyklus ein, der seiner-

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

seits jedoch naturgemäß Wärme aus dem Initialbereich abtransportiert und somit die Temperatur dort vermindert. Die zuvor ausreichend verringerte Viskosität nimmt daher hier infolge ihrer starken Temperaturabhängigkeit rasch wieder zu und stoppt damit den Zyklus, der erst wieder nach entsprechender Erwärmung einsetzen kann.

Die mathematische Darstellung und Erfassung dieser Phänomene ist allerdings ein komplexes Problem, das zunächst aus kinematischer Sicht anzugehen ist. Umfangreiche Untersuchungen in dieser Richtung (WALZER) ergaben inzwischen die Beteiligung von Konvektionsrollen der bereits erwähnten Art, die die Phasenumwandlungen "aussparen". Letztere können jedoch auch nur b e hindernd und nicht v e r hindernd wirksam werden.

Anhang

Wärmeübertragungsgleichungen:

$$Q = -\lambda_W \{\text{grad } T\} , \qquad \lambda_W = \lambda_L + \lambda_S ;$$

$$\lambda_{\text{Leitung}} = BT^{-5/4}\varrho^{2/3}v^{7/2} \quad \text{(LUBIMOVA)}$$

mit dem Proportionalitätsfaktor B, der absoluten Temperatur T, der Dichte ϱ und der Wellengeschwindigkeit $v = \{3v_p^3 v_s^3/(v_s^3 + 2v_p^3)\}^{1/3}$;

$$\lambda_{\text{Strahlung}} = \frac{16}{3} n^2 s T^3 \varepsilon^{-1}$$

mit dem Brechungsindex n, der STEFAN-BOLTZMANN-Konstante $s = 2\pi^5 k^4/15c_o^2h^3$, der Opazität ε und der Transparenz ε^{-1};

$$\lambda_S \doteq \frac{8\pi k^4 T^3}{3c_o^2 h^3} \int_o^\infty \frac{x^4 \varepsilon^x}{(e^x - 1)^2} \frac{n_x'^2}{\varepsilon_x} dx \quad \text{(CLARK)}$$

mit

$$x = h\nu/kT = hc/kT\lambda , \qquad n_x' = n_x + x\frac{dn_x}{dx} , \qquad \varepsilon_x = \varepsilon(\lambda, T) ,$$

$$\frac{8\pi k^4}{3c_o^2 h^3} = 20\, s/\pi^4 ;$$

$$\lambda_S = \frac{20sT^3}{\pi^4} \int_o^\infty \frac{x^4 \varepsilon^x}{(e^x - 1)^2} \frac{n_x'^2}{\{\alpha_x^m(1 - \beta) + \beta[\alpha_x^f + \delta_{sx}(1 - \cos\theta)]\}} dx \quad \text{(PITT, TOZER)}$$

mit den Absorptionskoeffizienten der Matrix und der Fremdphase, α_x^m bzw. α_x^f, dem Volumenanteil β der Fremdphase, dem Streuquerschnitt δ_{sx} der Photonen und dem Streuwinkel θ.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

9. Radioaktives Verhalten

Ein wesentliches, noch verbleibendes Kontrollkriterium zur Überprüfung der in den vorstehenden Kapiteln abgeleiteten Konzeption über den terrestrischen Entstehungsablauf ist die radioaktiv ausgelöste Wärme. Da eine kalte Akkumulation kosmischer Staub- (und Gas-)Partikeln als die physikalische Ausgangsbasis allein verbleibt und somit eine Ursprungswärme entfällt, ist zu untersuchen, ob die durch den Zerfall radioaktiver Bestandteile frei werdende Wärme ausreicht, die nachweisbaren und inzwischen gesichert erkundeten terrestrischen Besonderheiten im Verlauf der planetaren Entstehungszeitspanne von $4{,}5 \cdot 10^9$ a zu bewirken.

Der erste Kontrollwert hierfür ist der gegenwärtig aus der Erdoberfläche austretende W ä r m e f l u ß . Sein (aus einer Vielzahl von Einzelmessungen rings um den Erdball bestimmter) Wert ist bekanntlich

$$Q_0 = \{1{,}5 \pm 0{,}15\} \cdot 10^{-6} \text{ cal/cm}^2 \text{ s} .$$

Als Ausgangs-Testsubstanz für diese Untersuchung kann die c h o n d r i t i s c h e M a t e r i e dienen, die ja wegen der gleichen Isotopenverhältnisse wie bei den terrestrischen Gesteinen als gleich alt wie sie und kogenetisch mit ihnen entstanden anzusehen ist und die darüber hinaus den planetaren PTC-Einwirkungen nicht unterworfen war. Ihre radioaktiven Konzentrationen sind:

Uran: $0{,}012 \cdot 10^{-6}$, Thorium: $0{,}040 \cdot 10^{-6}$, Kalium: $845 \cdot 10^{-6}$.

Die von ihnen freigesetzte Wärme [cal/g s] beträgt:

U^{238}: $0{,}027 \cdot 10^{-14}$, Th^{232}: $0{,}025 \cdot 10^{-14}$, K^{40}: $0{,}072 \cdot 10^{-14}$,

insgesamt somit $0{,}124 \cdot 10^{-14}$ cal/g s, was zu dem Vergleichswert

$$Q_0^* \bar{\varrho}_E R_E / 3 = 1{,}45 \cdot 10^{-6} \text{ cal/cm}^2 \text{ s}$$

führt, der einer Übereinstimmung gleichkommt.

Ein weiteres Kontrollkriterium folgt aus den Zerfallsdetails (einschließlich der Halbwertszeiten) dieser drei radioaktiven Bestandteile (Tab. 14 - 16).

Gemäß den bekannten Gesetzmäßigkeiten des radioaktiven Zerfallsprozesses $N = N_0 e^{-\lambda t}$ mit der Zerfallskonstante λ und der Halbwertszeit $t_{1/2} = \ln 2/\lambda$, die für K^{40} beispielsweise

$$t_{1/2} = 1{,}27 \cdot 10^9 \text{ a} \quad \text{bzw.} \quad \lambda = 0{,}6931/1{,}27 \cdot 10^9 = 0{,}545 \cdot 10^{-9}$$

betragen, ergibt sich die gegenwärtige Anzahl der noch nicht zerfallenen Atome in diesem Falle zu

$$N = N_0 e^{-0{,}545 \cdot 10^{-9} \cdot 4{,}5 \cdot 10^9} = N_0 e^{-2{,}4525} = N_0 e^{-3{,}5 \cdot 0{,}6931} = 0{,}105\, N_0 .$$

Da K^{40} die kürzeste Halbwertszeit der obigen drei radioaktiven Komponenten aufweist und darüber hinaus zugleich die höchste Konzentration von ihnen besitzt, ist es im vorliegenden Zusammenhang von besonderem Interesse, zumal der auf 10,5 % der ursprünglichen

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 14. Uran-Reihe

Element	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht	Strahlung	Halbwertszeit
U	92	238	α	$4{,}5 \cdot 10^9$ a
Th	90	234	β, γ	24,1 d
Pa	91	234	β	1,14 m
Pa	91	234	β	6,7 h
U	92	234	α	$2{,}53 \cdot 10^5$ a
Th	90	230	α	$8{,}3 \cdot 10^4$ a
Ra	88	226	α, γ	1622 a
Rn	86	222	α	3,8 d
Po	84	218	α, β	3,05 m
Pb	82	214	β, γ	26,8 m
At	85	218	α	2 s
Bi	83	214	β; γ, α	19,7 m
Po	84	214	α	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$ s
Tl	81	210	β, γ	1,32 m
Pb	82	210	β, γ	22 a
Bi	83	210	β, γ	5 d
Po	84	210	α	140 d
Pb	82	206		∞

Tab. 15. Uran-Actinium-Reihe

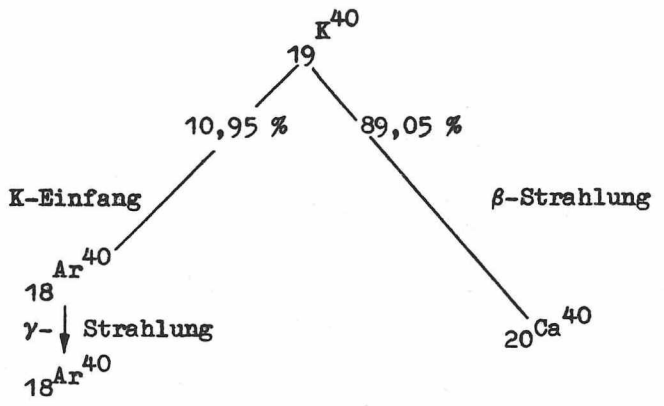
Element	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht	Strahlung	Halbwertszeit
U	92	235	α	$7{,}07 \cdot 10^8$ a
Th	90	231	β, γ	25,51 h
Pa	91	231	α, γ	$3{,}43 \cdot 10^4$ a
Ac	89	227	β, α	21,7 a
Th	90	227	α	18,9 d
Fr	87	223	β	21 m
Ra	88	223	α	11,2 d
Rn	86	219	α	3,02 s
Po	84	215	α, β	$1{,}83 \cdot 10^{-3}$ s
Pb	82	211	β, γ	36,1 m
At	85	215	α	10^{-4} s
Bi	83	211	α, β	2,16 m
Tl	81	207	β, γ	4,76 m
Po	84	211	α	$5 \cdot 10^{-3}$ s
Pb	82	207		∞

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Tab. 16. Thorium-Reihe

Element	Ordnungs-zahl	Atom-gewicht	Strahlung	Halbwertszeit
Th	90	232	α	$1{,}39 \cdot 10^{10}$ a
Ra	88	228	β	6,7 a
Ac	89	228	β, γ	6,13 h
Th	90	228	α	1,90 a
Ra	88	224	α	3,64 d
Rn	86	220	α	54,5 s
Po	84	216	α, β	0,158 s
Pb	82	212	β, γ	10,6 h
At	85	216	α	$3 \cdot 10^{-4}$ s
Bi	83	212	β	60,5 m
Po	84	212	α	$2{,}2 \cdot 10^{-7}$ s
Tl	81	208	β, γ	3,1 m
Pb	82	208		∞

Kalium



Halbwertszeit: $1{,}27 \cdot 10^{9}$ a

Atomanzahl zusammengeschrumpfte (gegenwärtige) Bestand erkennen läßt, daß die anfangs freigesetzte Wärmeenergie erheblich größer war als jetzt. (Analoges gilt - mutatis mutandis - auch für Uran und Thorium.) Daraus folgt ein um den Faktor 6 erhöhter anfänglicher Wärmeflußwert.

Die Kernfrage ist nun die, ob dieser Wert in Verbindung mit der spezifischen (chondritischen) Schmelzenergie von $1{,}67 \cdot 10^{10}$ erg/g (MACDONALD) eine Schmelzmasse liefert, die der Differentiationsmasse der kontinentalen Region - mit $\varrho_{chondr.} = 3{,}2$ g/cm^3, $F_{kontinental} = 149 \cdot 10^6$ km^2, Dicke = 100 km: $m_{Schm.} = 5 \cdot 10^{25}$ g - und der Masse der Kernregion - $m_K = 18{,}76 \cdot 10^{26}$ g - entspricht.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Hierzu ist noch eine "Zeitmarke" erforderlich, die das Alter der Erdkruste anbietet, das ja zugleich den Abschluß der "Konsolidierungsphase" markiert - nachdem die PTC-Auswirkungen im Verlauf der Akkumulationsphase zu einem internen Gleichgewicht geführt hatten. Diese Epoche liegt nach neuesten Erkenntnissen knapp $4 \cdot 10^9$ a zurück. Die in der vorausgegangenen Zeitspanne von $\sim 0{,}6 \cdot 10^9$ a durch den Zerfall radioaktiver Bestandteile ausgelöste Wärmeenergie beträgt $33 \cdot 10^{36}$ erg, was einer Schmelzmasse von knapp $20 \cdot 10^{26}$ g entspricht.

Die hier - eingangs dieser Untersuchungen - aufgeworfene Frage ist daher im positiven Sinne beantwortet, womit auch zugleich die allgemeine Forderung nach "Einmündung" in die gegenwärtige (nachweisbare) Situation erfüllt ist.

Ein weiteres (ergänzendes) Kontrollkriterium liefern die Erdkrustengesteine und ihr Gehalt an radioaktiven Bestandteilen.

Der Hauptmineralanteil der chondritischen Materie ist, wie in Kap. 5. bereits erwähnt, der Olivin, der bekanntlich als Inselsilikat keine so sperrige Gitterstruktur (mit einer Vielzahl möglicher Zwischengitterplätze) aufweist wie die (Quarz-Typ-)Gerüstsilikate des Krustenbereichs. Diese letzteren, als Folgeprodukt der Differentiation entstandenen Minerale haben demzufolge die geringste Dichte und enthalten, wie entsprechende Untersuchungen zeigten, außer K^{40} (Konzentration: $18000 \cdot 10^{-6}$), das ja bei Feldspat und seinen Vertretern zur Stabilisierung erforderlich ist, in größeren Konzentrationen auch U^{238} ($2 \cdot 10^{-6}$) und Th^{232} ($7{,}5 \cdot 10^{-6}$). Eine solche Umverteilung im Verlauf des Differentiationsprozesses entspricht auf Grund der obigen Situation ohnehin der Erwartung.

Da andererseits die Zerfallsvorgänge innerhalb des Potentialwalles des atomaren Kernbereiches ablaufen, sind sie zugleich vor den Einwirkungen äußerer Einflüsse geschützt und somit in besonderem Maße prädestiniert, zu Altersbestimmungen verwendet zu werden; hierauf soll abschließend noch kurz eingegangen werden.

Die in Kap. 5. im Zusammenhang mit der Diskussion der Ergebnisse der Meteoritenforschung bereits erwähnte Rubidium/Strontium-Methode soll hier als Beispiel für die verschiedenen Altersbestimmungsverfahren dienen. Die Isotopenhäufigkeit beider Elemente zeigt die nachstehende Übersicht:

Rb^{85}: 72,15 , ${}_{37}Rb^{87}$: 27,85 ;

Sr^{84}: 0,55 , Sr^{86}: 9,86 , ${}_{38}Sr^{87}$: 7,03 , Sr^{88}: 82,56 ;

Halbwertszeit: $50 \cdot 10^9$ a.

Bei nahezu verschwindendem (atomarem) Rb/Sr-Verhältnis beträgt der radioaktive Anteil des Strontiums $Sr^{87}/Sr = 6{,}73$ %. Sein prozentualer Anstieg bei wachsendem (atomarem) Rb/Sr-Verhältnis beträgt 0,019.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die erwähnten Altersbestimmungen an Steinmeteoriten haben nun ergeben, daß - trotz unterschiedlicher (atomarer) Rb/Sr-Verhältnisse - die radioaktiven Anteile des Sr diesem prozentualen Anstieg und seinem linearen Zusammenhang genau entsprechen und damit altersgleich sind.

Da nun das terrestrische Rb/Sr-Verhältnis 0,16 beträgt, ergibt sich auf gleichem Wege die terrestrische Isotopenhäufigkeit des Sr^{87} zu 7,03 % - im selben linearen Zusammenhang -, was notwendigerweise zu der Folgerung führt, daß die Materie der Steinmeteorite und die der terrestrischen Gesteine altersgleich und kogenetisch entstanden sind, wie bereits in Kap. 5. angegeben wurde.

Überblickt man noch einmal die in den vorausgegangenen Untersuchungen erzielten Ergebnisse, so zeigt sich, daß die hier entwickelte Konzeption hinsichtlich des terrestrischen Entstehungsablaufs im Einklang ist mit allen diesen Resultaten. Eine solche Grundlage macht sich ja erforderlich, um systematische Untersuchungen im Bereich der erdähnlichen planetaren Nachbarn durchzuführen, worauf im nächsten Kapitel noch einzugehen sein wird.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

10. Auswertungen im Hinblick auf die Kontrastsituationen und die Grenzen unseres Planetensystems

1. Was zunächst die Besonderheiten der planetaren Nachbarn - der erdähnlichen ("terrestrischen") Planetengruppe - anbelangt, so zeigt die nachstehende Zusammenstellung, daß bei stets zwei der insgesamt vier Partner solche Eigenheiten gemeinsam auftreten:

Rotationsanomalie, abplattungsfrei	Merkur	trabantenlos
minimale Bahnexzentrizität und -neigung	Venus, Erde	anomaler Dichte-Mittelwert
Abplattung, Normalrotation	Mars	Trabantenexistenz

Bei den i n n e r e n Planeten (Merkur und Venus) dominierten die gravitativen Einwirkungen, was zu einer Verlangsamung der Rotation und zu Resonanzeffekten infolge von Rotation-Bahn-Kopplungen führte; dadurch entfiel eine planetare Abplattung. Bei dem sonnennächsten (innersten) Planeten Merkur ergaben sich zusätzlich die relativ größte Bahnexzentrizität und Bahnneigung sowie - mit ihr verknüpft - eine Periheldrehung.

Die ä u ß e r e n Planeten (Erde und Mars) dagegen konnten im wesentlichen ihren Rotationszustand bewahren, woraus andererseits die Abplattung folgte. Das terrestrische Rotationsverhalten wurde allerdings im Verlauf der Entwicklung des Erde-Mond-Systems modifiziert, was naturgemäß weitere Auswirkungen hatte.

Bei den m i t t l e r e n Planeten (Venus und Erde) schließlich mußte das Dichtemittel ($\bar{\varrho}$) die vorgegebene Radialverteilungsdichte (ϱ) übersteigen, und zwar als Folge ihrer Massenkonzentration und des so erreichbaren kritischen Druckwertes im Planeteninneren.

2. Für den - im allgemeinen sehr komplexen - Bindungszusammenhang (s. Kap. 3.) ist naturgemäß die jeweilige Häufigkeit der Grundstoffe mitentscheidend, insbesondere der elektronegativsten mit ihrer maximalen Affinität, Elektronen aufzunehmen, d. h. Verbindungen mit elektropositiveren Elementen einzugehen.

Die g e o chemischen Verhältnisse werden daher ausschlaggebend dadurch bestimmt, daß die Äquivalentprozente (CHODAKOV) für S a u e r s t o f f in der terrestrischen Atmosphäre, Hydrosphäre und Lithosphäre (zusammengenommen) dominieren. Dadurch wird der Stickstoff, der eine ähnliche, wenn auch etwas geringere Elektronenaffinität aufweist, praktisch (in Gegenwart von Sauerstoff) daran gehindert, sich wesentlich an Verbindungen zu beteiligen.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

S t i c k s t o f f existiert daher im terrestrischen Fall überwiegend in molekularer Form, während die elektropositiveren Elemente in der Reihenfolge ihrer relativen Häufigkeit mit Sauerstoff verbunden sind: Si im Quarz und zusammen mit Al, Mg in den Alumosilikaten der Erdkruste, H im Wasser der Hydrosphäre, C im Kohlendioxid der Atmosphäre, aber auch durch die Photosynthese in der organischen Materie.

Wenn dagegen diese Sauerstoffdominanz entfiele, müßten sich die chemischen Verhältnisse grundlegend verändern, was zu einer Kontrastsituation führen würde. Das verdeutlicht schlaglichtartig die Notwendigkeit, im vorliegenden Zusammenhang nicht nur die Planetarphysik zur Grundlage der Betrachtungen und Untersuchungen zu machen, sondern auch die Planetarchemie hierin mit einzubeziehen.

Wie sich übereinstimmend sowohl aus kosmischer wie auch aus physikochemischer Sicht ergibt (des weiteren ebenso aus Gründen der biologischen Evolution), waren die gasförmigen Anteile der akkumulierenden Gas- und Staubpartikeln ursprünglich CH_4, NH_3, H_2O, die durch vielfältige, inzwischen abgelaufene Sekundärprozesse - je nach den planetaren Gegebenheiten (Planetenmasse, Bahndistanz von der Sonne, solare Einstrahlungsdichte, ...) unterschiedlich - umgewandelt wurden.

Der Nachweis von NH_3 in der Atmosphäre des Planeten Jupiter - und zwar in der gegenwärtigen Zeitepoche, nach einer durchlaufenen Entwicklung von Jahrmilliarden - ist ein empfindliches Kriterium dafür, daß dort ein Dominieren des Sauerstoffs auszuschließen ist. Damit entfällt dort die durch diese Häufigkeit bewirkte Schranke gegen die Entstehung von Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise von Si_3N_4 (an Stelle von Silikaten mit ihren zahlreichen Varianten: dem Inseltyp $[SiO_4]$, dem Gruppentyp $[Si_2O_7]$, dem Ringtyp $[Si_3O_9]$, ..., dem Kettentyp $[Si_2O_5]$, ..., dem Schichttyp $[Si_2O_5]_\infty$ und dem Gerüsttyp $[SiO_2]$) oder von $CaCN_2$ (anstatt von Carbonaten).

Des weiteren verändert sich für diesen Fall die chemische Charakterisierung der Elemente, die ja auf der Basis der Umweltbezogenheit entwickelt wurde:

- Beispielsweise ändert sich die Aufeinanderfolge in der Spannungsreihe und damit die chemische Aktivität der Metalle, wenn das Lösungsmittel Wasser durch Ammoniak ersetzt wird.
- Desgleichen wandelt sich die Typisierung der Elemente in metallische und nichtmetallische. Das Unterscheidungsmerkmal ist hier bekanntlich der saure bzw. basische Charakter der Verbindung des Betrachtungsgrundstoffs mit dem Sauerstoff. Es ist somit an d e m Element orientiert, das im terrestrischen Fall eine Sonderstellung einnimmt.
- Die Brennbarkeit des Wasserstoffs ist ebenfalls auf sein Verhältnis zum Sauerstoff bezogen.

Dieser Geozentrismus in der Chemie hat naturgemäß im terrestrischen Bereich seine volle Berechtigung; er muß jedoch relativiert bzw. in Frage gestellt werden, wenn der planetare Bereich zu einem Teil oder ganz in die Betrachtung einbezogen wird.

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

3. Zur Kontrastsituation der Riesenplaneten: Wir sind gewohnt, bei zunehmender Zusammenballung von (kugeliger) Materie einen entsprechend wachsenden Radius zu erwarten; auch im planetaren Bereich finden wir diese Regel eindeutig bestätigt. Sie setzt voraus, daß die Massepartikeln in ihrem Volumen im wesentlichen unverändert bleiben, was ja auch bei Kovalenz und "Metallisierung" der Fall ist, denn deren typische Merkmale sind bekanntlich Überlappung der Elektronen-Aufenthaltsbereiche (bei Kovalenz) und quasifreie Beweglichkeit der äußersten (Valenz-)Elektronen im Gitterverband (bei "Metallisierung"). Dies ermöglicht zwar eine Verdichtung der Materie, aber eben nur eine geringfügige.

Wenn wir uns aber (im gedanklichen Experiment) vorstellen, daß die gesamte atomare Elektronenhülle unter steigendem Hochdruck bei Überschreitung eines kritischen Wertes zusammenbricht - also "zerdrückt" werden könnte -, so müßte dann die Voraussetzung der obigen Regel entfallen.

Für Untersuchungen im obigen Zusammenhang, d. h. des Materiezustandes unter extremsten Druckbedingungen, bietet sich die s t a t i s t i s c h e E l e k t r o n e n - t h e o r i e als besonders geeignete Grundlage an, da mit der druckbedingten Nivellierung der charakteristischen Unterschiede der Atomvolumina der Elemente des Periodischen Systems die Schalenstruktur ihrer Elektronenhülle und damit die Unterscheidbarkeit von Valenz- und Rumpfelektronen fortschreitend beseitigt wird.

Die Gesamtheit der Hüllenelektronen wird daher als eine Art von "Atmosphäre" um die Atomkerne herum betrachtet, als entartetes Elektronengas, das durch die Anziehungskräfte zwischen den positiv geladenen atomaren Kernen und den negativen Elektronen einerseits und durch die Abstoßung der Elektronen untereinander andererseits im Gleichgewicht erhalten wird. Die statistische Theorie von THOMAS und FERMI berücksichtigt ausschließlich diese (elektrostatischen) Wechselwirkungen; Spin-Auswirkungen u.a.m. bleiben dagegen unberücksichtigt.

Mit einer Unterteilung des Elektronengases in eine Vielzahl elementarer Volumenzellen (dv) ergeben sich für die Energieanteile die folgenden Ausdrücke:

$$\xi_{\text{kinetisch}} = c\int \varrho_e^{5/3}\, dv ,$$

$$\xi_{\text{potentiell}} = e\int V_K \varrho_e\, dv - \frac{1}{2}\int V_e \varrho_e e\, dv ,$$

worin ϱ_e die Elektronendichte symbolisiert ($\int \varrho_e e\, dv = Ne$), V_K das Kernpotentialfeld, V_e das Potential der Elektronenwolke und

$$c = \frac{3}{5}\underbrace{\frac{(3\pi^2)^{2/3}}{2} e^2 r_H}_{\xi_{e\,max}/\varrho_e^{2/3}} = 2{,}871 e^2 r_H$$

ist, ferner e die Elementarladung, r_H (= $0{,}52917 \cdot 10^{-8}$ cm) den BOHRschen Radius des Wasserstoffs und $\xi_{e\,max}$ die maximale Energie der Elektronenwolke darstellen. Die kinetische Energie der Elektronenwolke pro Zelle ist somit

$$\frac{3}{5}\xi_{e\,max}\varrho_e = c\varrho_e^{5/3}\, dv .$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Ähnlich wie bei der Wellenmechanik die SCHRÖDINGER-Gleichung, ist hier die THOMAS-FERMI-Relation aus einem Variationsprinzip ableitbar:

$$\delta(\xi + V_o Ne) = 0 ,$$

$$\delta\xi_k = \frac{5}{3}c\int \varrho_e^{2/3}\delta\varrho_e \, dv ,$$

$$\delta\xi_p = -e\int V_K \delta\varrho_e \, dv - e\int V_e \delta\varrho_e \, dv ,$$

$$e\delta N = e\int \delta\varrho_e \, dv .$$

Die POISSON-Gleichung

$$\Delta(V - V_o) = 4\pi\varrho_e e$$

führt mit $\varrho_e = \varkappa(V - V_o)^{3/2}$ $(\varkappa = (3e/5c)^{3/2})$ zu

$$\Delta(V - V_o) = 4\pi\varkappa e(V - V_o)^{3/2}$$

und für $\varrho_e = 0$ zu

$$\Delta(V - V_o) = 0 .$$

Mit dem Übergang zu dimensionslosen Variablen

$$x = r/r^* , \qquad r^* = (9\pi^2/128Z)^{1/3} r_H = 0{,}88534 \, r_H Z^{-1/3} ,$$

$$\Phi(x) = \frac{r}{Ze}(V - V_o)$$

(Z = Ordnungszahl, $V_K = Ze/r$) folgt für die Elektronendichte

$$\varrho_e = Z[\Phi(x)]^{3/2}/4\pi r^{*3} ,$$

wobei die Funktion Φ die Gleichung

$$\frac{d^2\Phi}{dx^2} = \frac{\Phi^{3/2}}{x^{1/2}}$$

erfüllt, die der EMDEN-Gleichung

$$\varphi'' = \varphi^n/x^{n-1}$$

(mit $n = 3/2$) ähnelt. Aus dem Virialsatz

$$\frac{3(PV)}{2} = \xi_k + \frac{1}{2}\xi_p$$

ergibt sich dann die entsprechende Gleichung

$$P = \frac{2}{15}\frac{(Ze)^2}{r^*} x_o^{1/2}\Phi^{5/2}(x_o)/\frac{4\pi}{3}(r^* x_o)^3$$

sowie mit dem mittleren Atomgewicht $\bar{m}_A$ und der Protonenmasse m_P für die Materiedichte

$$\varrho = \bar{m}_A m_P/4\pi(r^* x_o)^3$$

die in Abb. 46 graphisch dargestellte Zustandsgleichung, für die

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

$$P = 5{,}0 \cdot 10^{12} Z^{4/3} \varrho^2 / m_A^2$$

eine gute Näherung darstellt.

Für (kalte) stellare bzw. planetare Festkörper mit der Leuchtkraft Null gelten schließlich die Beziehungen:

$$-\frac{r^2}{G\varrho}\frac{dP}{dr} = m$$

und

$$\frac{dm}{dr} = 4\pi r^2 \varrho \,, \qquad \text{also} \qquad \frac{d}{dr}\left(\frac{r^2}{\varrho}\frac{dP}{dr}\right) = -4\pi r^2 G\varrho$$

bzw. mit $P = C\varrho^2$ $(C = 5{,}07 \cdot 10^{12} Z^{4/3}/m_A^2)$ und

$$\frac{dP}{dr} = \frac{d(C\varrho^2)}{d\varrho}\frac{d\varrho}{dr}$$

somit

$$\frac{d}{dr}\left(\frac{2C\varrho r^2}{\varrho}\frac{d\varrho}{dr}\right) = -4\pi r^2 G\varrho$$

bzw.

$$\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\varrho}{dr}\right) = -2\pi r^2 \frac{G}{C}\varrho = r^2 \frac{d^2\varrho}{dr^2} + 2r\frac{d\varrho}{dr} \,.$$

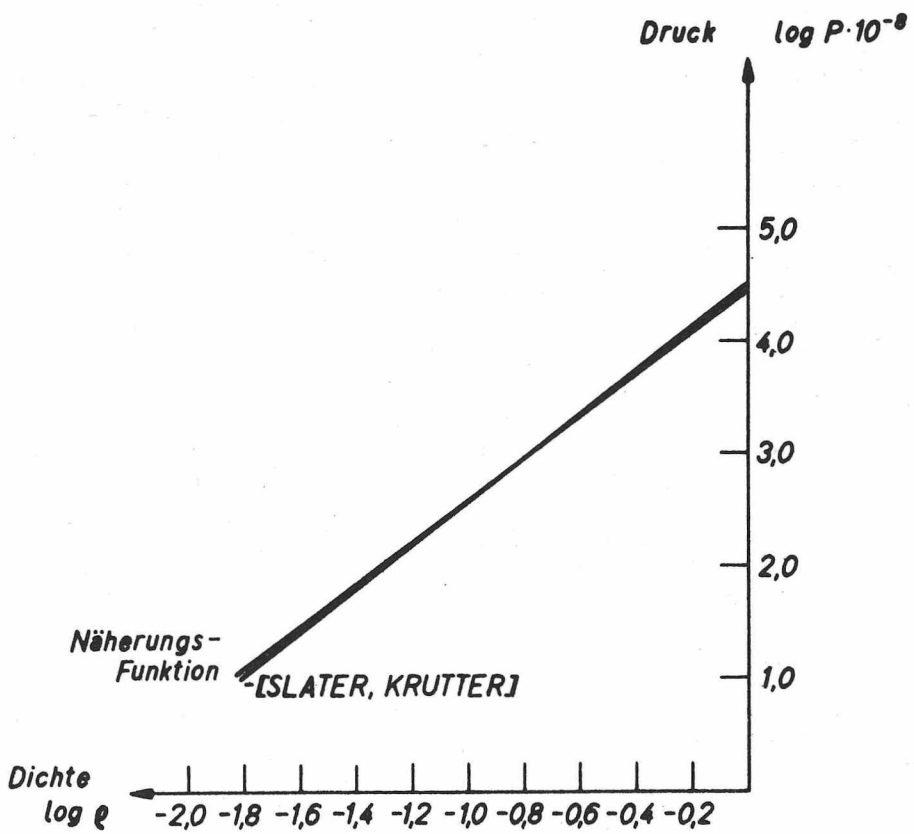


Abb. 46. Zustandsgleichung

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Die Lösung ist

$$\varrho = \varrho_z \frac{\sin\sqrt{2\pi G/C}\, r}{\sqrt{2\pi G/C}\, r} = \varrho_z \operatorname{si} x \; ^{*)}$$

mit

$$\sqrt{2\pi G/C} = 0{,}1832\, m_A/Z^{2/3} r_E \, .$$

Der maximale planetare Radius r_{max} folgt aus

$$r_{max}\sqrt{2\pi G/C} = \pi$$

zu

$$r_{max_H} = \pi r_E Z^{2/3}/0{,}1832 m_A = 17 r_E \, .$$

Die Massen-Radius-Relation ergibt sich schließlich aus der LAPLACE-Planetenmasse

$$m_{Pl} = 4\pi r_{Pl}^3 \varrho_z \left\{\frac{\sin\sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl} - \sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl} \cos\sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl}}{(\sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl})^3}\right\} =$$

$$= 4\pi r_{Pl}^3 \varrho_z \left\{r\varrho/(\sqrt{2\pi G/C}\, r)^2\right\}$$

und dem obigen Lösungsausdruck zu

$$m_{Pl} = 4\pi\varrho_o \left\{\frac{1 - \sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl} \cot\sqrt{2\pi G/C}\, r_{Pl}}{\sqrt{2\pi G/C}^3}\right. .$$

Der Maximalradius $r_{max} = 17 r_E$ wird bei den Riesenplaneten noch nicht erreicht, da für den größten unter ihnen, den Jupiter, $r_J = 11{,}1\, r_{Erde}$ errechnet wurde. Aus der geringen Dichte $\varrho_J = 0{,}247\, \varrho_{Erde}$ folgt ferner, daß überwiegend Wasserstoff und Helium beteiligt sind.

Weitere detaillierte Auswertungen, und zwar zum Erde-Mond-System und seiner Entstehung, zur "terrestrischen" Planetengruppe und zu den planetaren Riesen, sind ausgearbeitet und verfügbar.

---

*)

$r^2\varrho''/\varrho_z$		$-(\sqrt{2\pi G/C}\, r \sin\sqrt{2\pi G/C}\, r) - [\cos\sqrt{2\pi G/C}\, r]$
		$-[\cos\sqrt{2\pi G/C}\, r] + \{2\sin\sqrt{2\pi G/C}\, r/\sqrt{2\pi G/C}\, r\}$
$+ 2r\varrho'/\varrho_z$		$+[2\cos\sqrt{2\pi G/C}\, r] - \{2\sin\sqrt{2\pi G/C}\, r/\sqrt{2\pi G/C}\, r\}$
$+ \frac{2\pi G}{C} r^2\varrho/\varrho_z$	$= 0$	$+(\sqrt{2\pi G/C}\, r \sin\sqrt{2\pi G/C}\, r) = 0$

$$\operatorname{si} x = \operatorname{si}\underbrace{\sqrt{2\pi G/C}\, r}_{\pi} = 0: \quad \varrho = 0$$

$$\therefore \operatorname{si} \pi = 0: \quad \rightarrow r_{max}$$

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

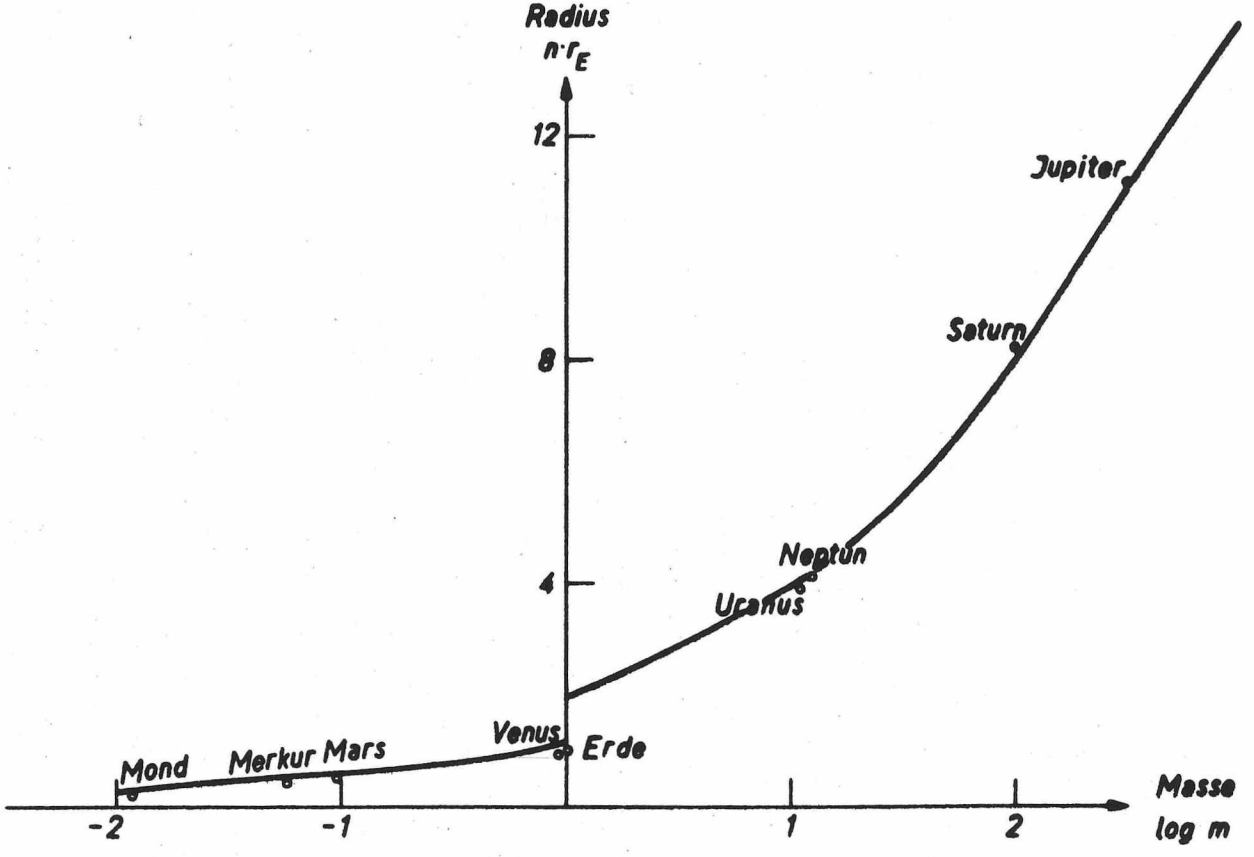


Abb. 47. Masse-Radius-Relation

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

Literaturverzeichnis

[1] AKIMOTO, S.; FUJISAWA, H.: Demonstration of the electrical conductivity jump produced by the olivine-spinel transition.
J. geophys. Res. 70 (1965), S. 443-446

[2] COOK, A.H.: The dynamical properties and internal constitution of the Earth, the Moon, and the planets.
Proc. roy. Soc. London A 328 (1972), S. 301-336

[3] FRÖLICH, F.: Some aspects of connection between high-pressure and planetary physics. In: Monograph "Theoretical and experimental investigations of physical properties of rocks and minerals under extreme p,T-conditions".
Berlin: Akademie-Verlag (im Druck)

[4] FRÖLICH, F.; SEIPOLD, 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. I.
Leipzig: Akadem. Verl.-Ges. Geest & Portig 1973

[5] GOMBAS, P.: Statistische Theorie des Atoms. In: Handbuch der Physik, Bd. XXXVI.
Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1956

[6] HIGGINS, G.; KENNEDY, G.C.: The adiabatic gradient and the melting-point gradient in the core of the Earth.
J. geophys. Res. 76 (1971), S. 1870-1878

[7] KAWAI, N.; MOCHIZUKI, S.: Insulator-metal transition in NiO.
Phys. Lett. A 36 (1971), S. 54-55

[8] LUBIMOVA, H.A.: Theory of thermal state of the Earth's mantle. In: The Earth's mantle.
London, New York: Academic Press 1967

[9] PITT, G.D.; TOZER, D.C.: Radiative transfer in dense media and its magnitude in olivines under typical mantle conditions.
Phys. Earth and planet. Interiors 2 (1970), S. 189-197

[10] RINGWOOD, A.E.; MAJOR, A.: Synthesis of Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4 solid solutions.
Earth and planet. Sci. Lett. 1 (1966), S. 241-244

[11] SCHMIDT, O.JU.: A meteoritic theory of the origin of the Earth and the planets.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 45 (1944), S. 229-233

[12] SCHMIDT, O.JU.: On the law of planetary distances.
Dokl. Akad. Nauk SSSR 52 (1946), S. 667-672

[13] SCHMIDT, O.JU.: A theory of the origin of the Earth (4 lectures).
London: Lawrence & Wishart 1959

[14] SCHMUCKER, U.: Geophysical aspects of structure and composition of the Earth.
In: Handbook of Geochemistry, Vol. I.
Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag 1969

[15] STILLER, H.; KAUTZLEBEN, H.: Physik und Chemie des Erdinneren. In: Physik des Planeten Erde.
Berlin: Akademie-Verlag 1975

[16] STILLER, H.; VOLLSTÄDT, H.: Festkörper unter hohen Drücken und Temperaturen.
Veröff. Zentralinst. Physik d. Erde Nr. 17 (1972)

[17] TREDER, H.-J.: Kosmogonie und Erdentstehung. In: Physik des Planeten Erde.
Berlin: Akademie-Verlag 1975

[18] TREDER, H.-J.: Elementare Kosmologie (Reihe WTB).
Berlin: Akademie-Verlag 1975

[19] UMC Monograph: The Earth's crust and upper mantle.
Amer. geophys. Un., UMP sci. Rep. No. 21 (1969)

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

[20] WALZER, U.: A convection mechanism for explaining episodicity of magmatism and orogeny.
Pure and appl. Geophys. 112 (1974/I), S. 106-117

[21] WILKE, K.-TH.: Methoden der Kristallzüchtung.
Berlin: Deutscher Verlag d. Wissenschaften 1963

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057

DOI: http://doi.org/10.2312/ZIPE.1979.057