

19. Dez. 1974

74.1016

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN DER DDR

Forschungsbereich Kosmische Physik

ZENTRALINSTITUT FÜR PHYSIK DER ERDE

Veröffentlichungen des Zentralinstituts für Physik der Erde

Nr. 22

Q
2548
—
22

Physikalische Eigenschaften
von Gesteinen und Mineralen
unter hohen Drücken und Temperaturen

Zentralinstitut Physik d. Erde
Bibliothek
Potsdam Bereich II

Vorträge, gehalten auf der Sitzung der Arbeitsgruppe 1.11. der KAPG
„Physikalische Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen bei hohen
thermodynamischen Parametern“ vom 25.-28. 9. 1972 in Potsdam.

Als Manuskript gedruckt
Potsdam 1974

Physikalische Eigenschaften
von Gesteinen und Mineralen
unter hohen Drücken und Temperaturen



Vorliegende Ergebnisse der Sitzung der Arbeitsgruppe für die physikalischen Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen enthalten die Zusammenfassungen der Arbeiten von 1972 in folgenden

Herausgeber: Prof. Dr. habil. H. Stiller
Wissenschaftliche Redaktion: Dr. H. Vollstädt
Dipl. Ing. G. Knischewski

Inhaltsverzeichnis

	Seite
STILLER, H.; VOLLSTÄDT, H.; v.FABER, J. Hochdruckphysikalische Untersuchungen im Zentralinstitut für Physik der Erde	5
VOLAROVIČ, M.P. Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen unter extremen Bedingungen in Verbindung mit Fragen der Physik von Erdbeben	14
LEBEDEV, T.S.; ŠAPOVAL, V.I.; KORČIN, V.A. Untersuchungen der Geschwindigkeit von elastischen Wellen in Gesteinen unter den thermodynamischen Bedingungen der tieferen Erdkruste	17
VOLLSTÄDT, H.; HEINRICH, R.; DUBROVSKIJ, V.A. Beiträge zum Hochdruckverhalten von Chalkogeniden	35
PROS, Z.; PCDROUŽKOVÁ, Z. Apparatus for Investigating the Elastic Anisotropy on Spherical Rock Samples at High Pressure	42
PESTY, L.; TOMSCHEY, O.; TOMOR, E. Experimental Instruments for Measurement of Volatile Pressure Originating in Function of Simultaneous Increase of Temperature and Load Pressure	48
TOMSCHEY, O. Investigation of Kaolinite at Elevated Pressures and Temperatures	54
SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; PESTY, L.; TOMSCHEY, O.; TOMOR, E. Phase Transformations of Kaolinite and Montmorillonite under Simultaneous Change of Temperature, Load and Volatile Pressure	59
JELEŇSKA, M. Effect of Uniaxial Compression on Magnetic Properties of Rocks	69
Anhang	75

Vom 25. bis 28. September 1972 traf sich die KAPG-Arbeitsgruppe 1.11 in Potsdam zu ihrer zweiten Sitzung. Im Mittelpunkt stand dabei ein Symposium zu Fragen der Vergleichbarkeit der in den verschiedenen Laboratorien angewandten physikalischen Meßmethoden unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen. Die Beiträge zu diesem Thema stellen den ersten Schritt zur angestrebten notwendigen Standardisierung der Methoden und Verfahren in den Hochdruckgruppen der KAPG-Länder dar.

Ziel der weiteren Zusammenarbeit zum genannten Problem soll schließlich die Vergleichbarkeit der Meßergebnisse sein, die ihrerseits eine umfassende Interpretation gestattet. In den Beiträgen wurde auf die Besonderheiten der einzelnen Meßverfahren eingegangen. Eine besondere Bedeutung hat dabei die Unterscheidung von Meßergebnissen, die einerseits unter hydrostatischen Druckbedingungen, und zum anderen unter einachsiger Belastung gewonnen wurden.

Der genannten Thematik wird sich auch die folgende Zusammenkunft der KAPG-Gruppe 1.11 im Juni 1973 in Jena zuwenden.

H. Stiller

Hochdruckphysikalische Untersuchungen im Zentralinstitut für
Physik der Erde

von

H. STILLER, H. VOLLSTÄDT und J.v. FABER (Potsdam)

Als ein Bindeglied zwischen den seismologischen Untersuchungen einerseits und den interpretatorischen und theoretischen Arbeiten zur Physik und Chemie des Erdinnern andererseits sind die hochdruckphysikalischen Laboruntersuchungen im Zentralinstitut für Physik der Erde zu sehen. Dabei steht hinsichtlich der einzusetzenden Methoden und Verfahren eine komplexe Arbeitsweise im Vordergrund.

Die Verhältnisse im Erdinnern sind infolge der sich gegenseitig überlagernden Wirkungen mehrerer Komponenten so kompliziert, daß der Informationsgehalt verschiedener Quellen voll ausgeschöpft werden muß, um eindeutige Ergebnisse zu erreichen. Die einzelnen Verfahren erhalten ihren vollen Wert also erst durch die Anwendung der Komplexinterpretation, und die Reihenfolge der hier darzustellenden Untersuchungsverfahren kann keine Rangfolge sein. Es liefert nur jede Methode andersartige Aussagen.

Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind z. B. dafür prädestiniert, Phasenübergänge anzuzeigen. Sie eignen sich bei gewaltsamer Deformation der Elektronenhülle, wenn Valenzelektronen in nicht vollständig belegte tiefe Schalen versetzt werden. Die Folge ist eine Verminderung sowohl des Volumens als auch der Leitfähigkeit. Häufiger sind aber Erhöhungen der Leitfähigkeit, z. B. bei Halbleitern, wenn die Überlappung des Valenz- und des Leitungsbandes zur Bildung einer metallischen Phase führt. Messungen unter hohem Druck werden bei uns mit einer Flachstempel-Apparatur vorgenommen. Hier befindet sich zwischen den Hartmetall-Stempelflächen ein Ring aus verformbarem Material, der durch die Kraft einer hydraulischen Presse mit dem darin enthaltenen Probenmaterial zusammengedrückt wird. Das Gefüge des Ringes geht dabei zu Bruch, jedoch bleibt seine Form infolge starker innerer und äußerer Reibungskräfte erhalten. Die allgemein für Ringe empfohlenen Materialien, wie Pyrophyllit oder Speckstein, haben sich nicht bewährt, sie wurden seitlich mit der Probensubstanz herausgequetscht. Das aus Folienglimmer bestehende Novomikanit hat dagegen gute Erfolge gebracht. Um auch höhere Temperaturen erreichen zu können, ist eine Heizung von außen durch einen zerlegbaren Ofen möglich. Anstatt mit Strahlung zu beheizen, kann dies auch induktiv geschehen. In diesem Falle wird das Stempelpaar von einer Induktionsschleife umgeben sein, die mit etwa 450 kHz gespeist wird. Da die Wolframkarbid-Stempel eine ca. dreibis viermal so hohe elektrische Leitfähigkeit wie der Stahl besitzen, entstehen vor allem hier starke Induktionsströme, die eine relativ schnelle Aufheizung ermöglichen. Auch bei dieser Art der Heizung ist gleichzeitig eine Kühlung der Stempelschäfte notwendig.

Abb. 1 zeigt die Flachstempel-Anordnung mit elektrischer Heizung. Das bisher verfügbare Hartmetall mit dem relativ hohen Bindemittelgehalt von 25 % zeigt bei 30 kbar bereits Verformungen, so daß im Routineprogramm hier die Grenze lag. Mit neuem Stempelmaterial, das nur 6 % Co-Binder enthält, können wesentlich höhere Drücke erreicht werden.

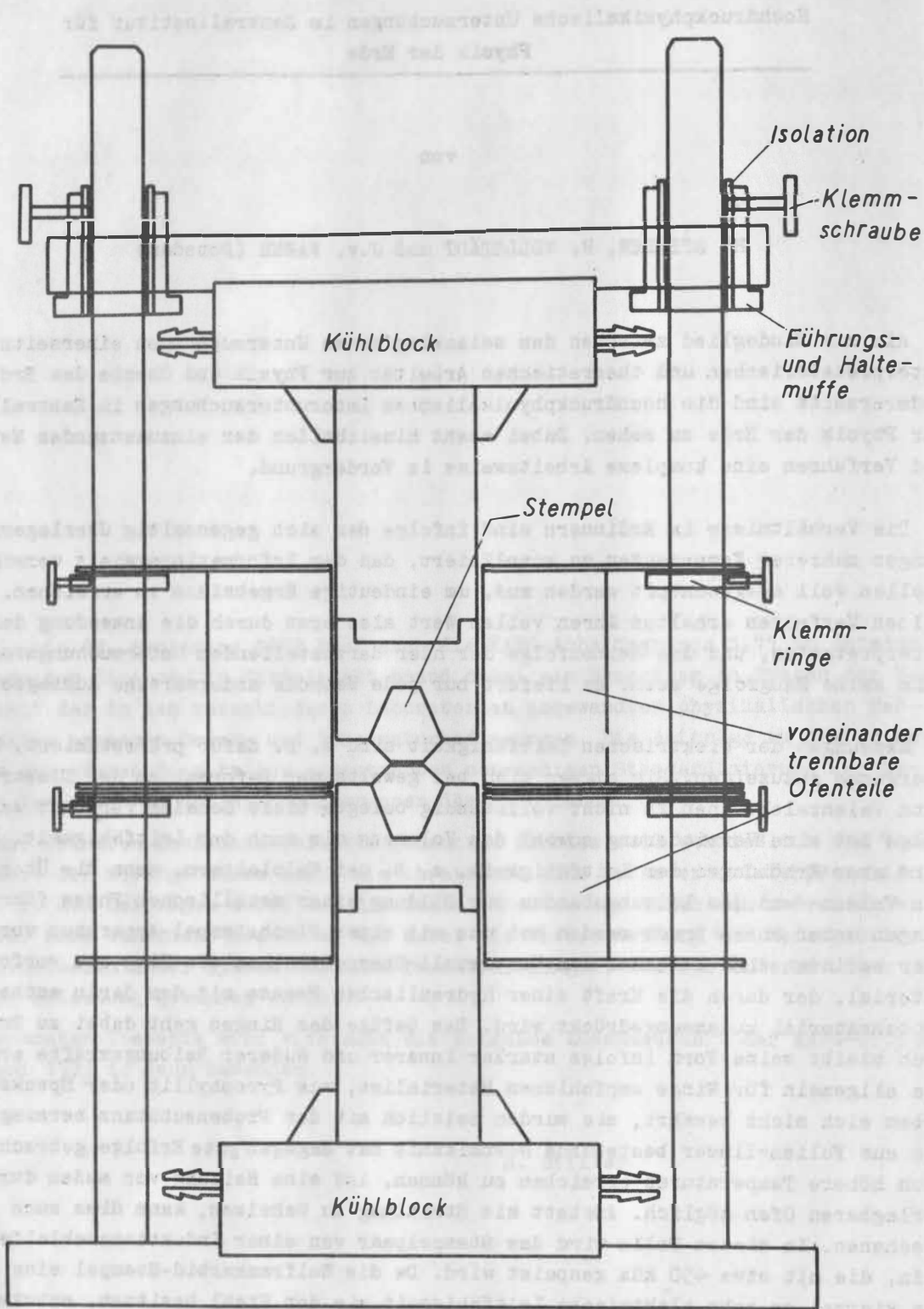
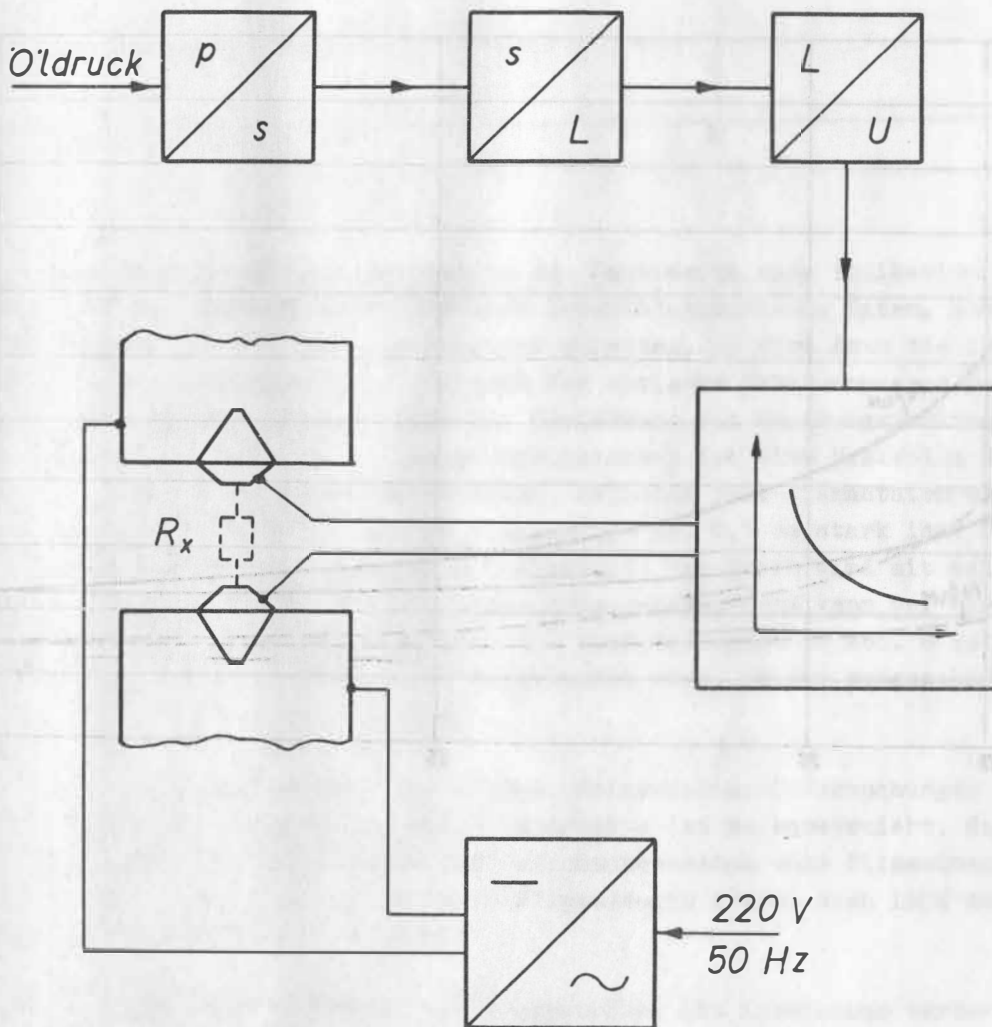


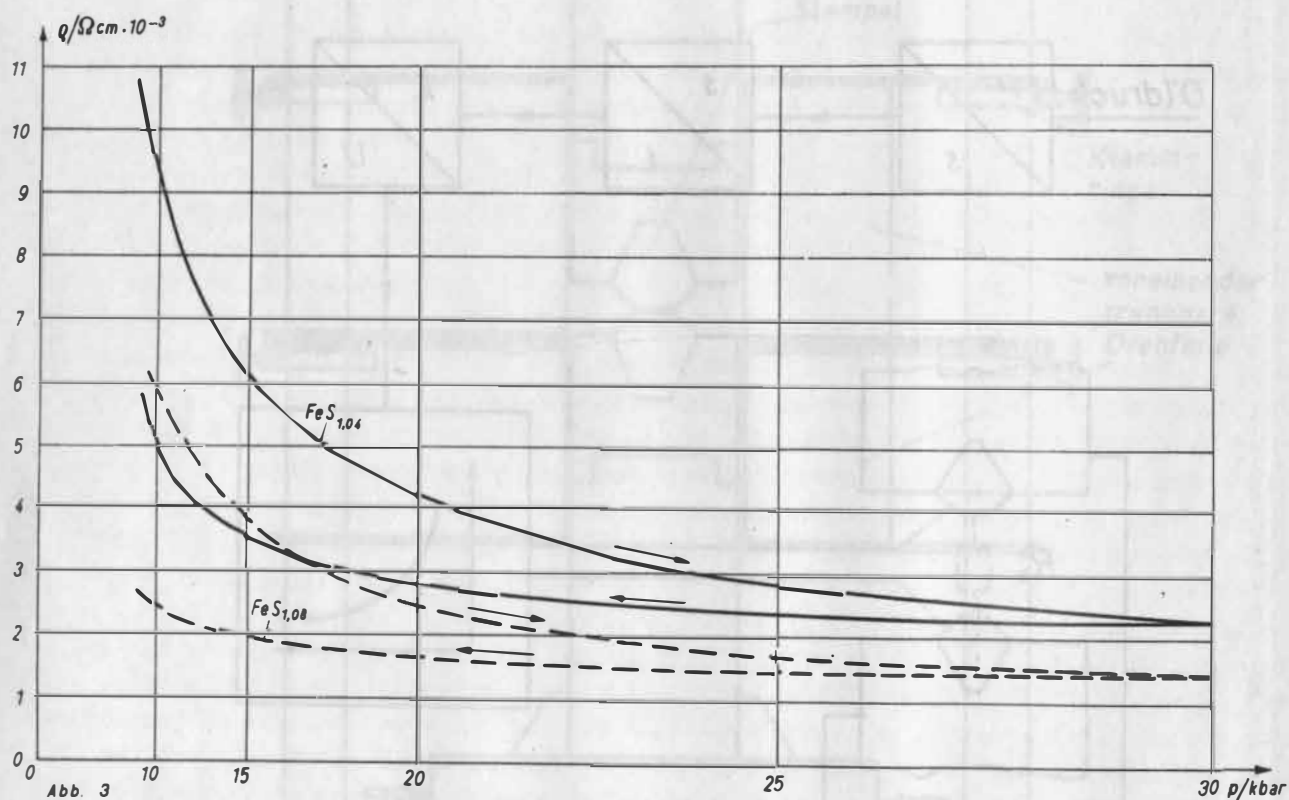
Abb.1 Flachstempel-Anordnung mit elektrischer Heizung

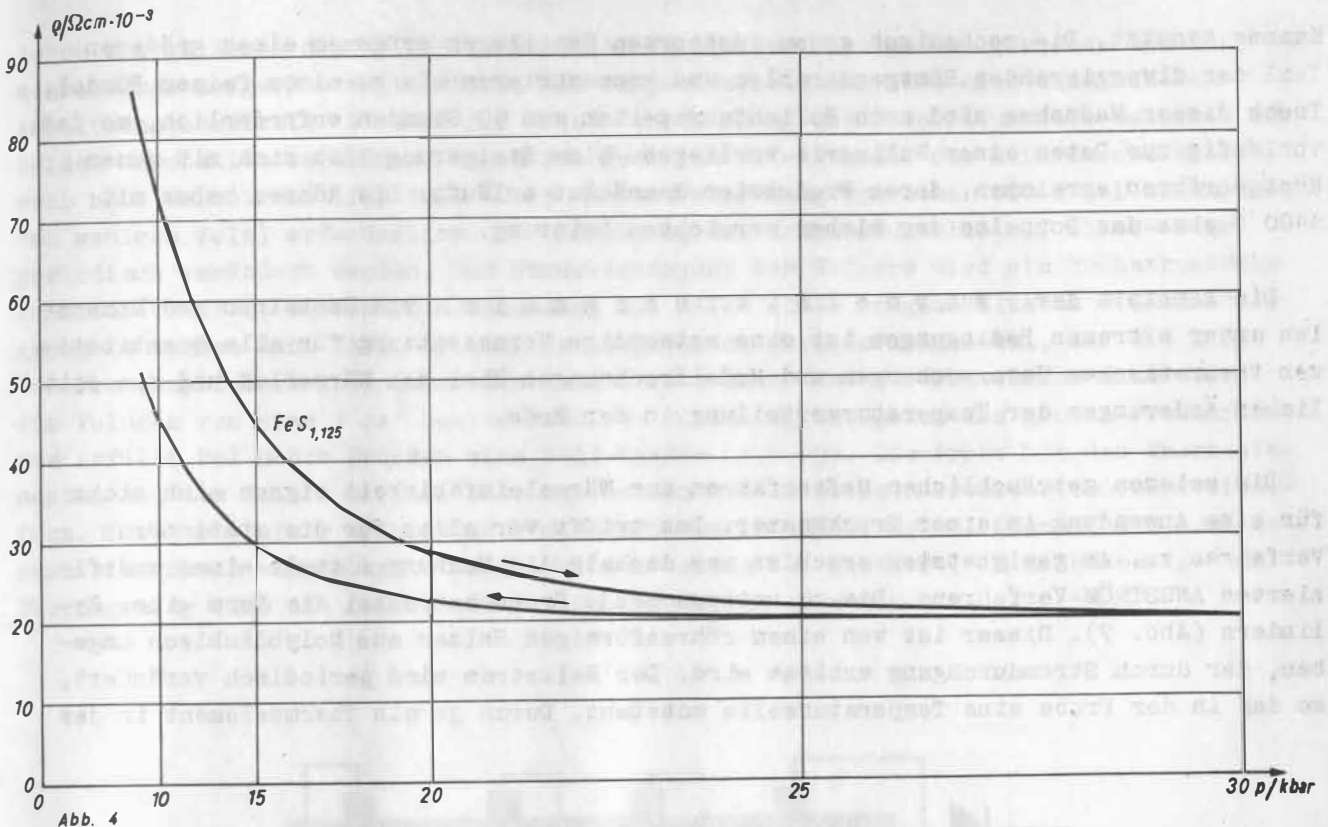
Die Messungen verlaufen relativ schnell und einfach, da die Meßwerterfassung und registrierung automatisch verläuft. Abb. 2 zeigt das Blockschaltbild der dazu verwendeten Anordnung. Zur Registrierung des Druckes wird vom Anzeigewerk der Presse ausgegangen, das als Funktion des Öldruckes eine Weggröße liefert. Diese wird von einem Wegaufnehmer in eine induktive Brückenverstellung umgewandelt, die das angeschlossene Universalmeßgerät UM 111 nach Verstärkung, Filterung und phasenrichtiger Gleichrichtung als proportionale Spannung wiedergibt. Sie lenkt den Schreiber in Richtung der Abszisse. Für die Registrierung des Widerstandes bzw. der Leitfähigkeit bekommt man ebenfalls eine proportionale Spannung an den Stempeln, indem die Probe über die Stempelschäfte einen konstanten Strom erhält, dessen jeweilige Höhe vom Probenwiderstand abhängt und so gewählt werden muß, daß der Ordinaten spielraum gut ausgenutzt wird. So ist im laufenden Betrieb nur die Probe zu wechseln, die Presse zu bedienen und die Meßstromstärke einzustellen.



2 Blockschaltbild für automatische Meßwertregistrierung

In den Abb. 3 und 4 sind einige Registrierkurven von Messungen zu sehen, die mit $\text{FeS}_{1,04}$ - $\text{FeS}_{1,125}$ als Probenmaterial durchgeführt wurden. Es zeigt sich übereinstimmend die Tendenz zu einem schnellen Abfall des spezifischen Widerstandes schon bei relativ geringen Drücken. Die Ursachen hierfür werden wahrscheinlich nur zum geringen Teil mikroskopischer Art sein, sondern mehr im makroskopischen Formenbereich liegen. Die Flachprobe wurde zwar stark vorverdichtet, jedoch verbessert sich bei einsetzendem Druck die Kontaktierung der Probenartikel zueinander und zu den Stempeln. Der hier sichtbare Trend läßt sich nämlich auch bei der Messung von Kohlepulver hervorrufen, das bei den hier angewendeten Drücken als mikrophysikalisch indifferent gelten kann. Es fällt bei der Kurvenbetrachtung ferner auf, daß sich der steile Kurventeil nicht druckelastisch verhält und der Kurvenzug keine Unstetigkeiten enthält, die Besonderes vermuten lassen. Höhere Drücke mit besseren Stempeln werden aber neue Aspekte erwarten lassen.





Die Widerstandsmessungen bringen in der Hauptsache eine Indikation von Phasenübergängen. Will man näheren Aufschluß über kristallographische Daten, über das Koordinationsverhalten und den Bindungscharakter erhalten, so wird dazu die in Abb. 5 gezeigte Druckkammer eingesetzt. Sie ist auch für optische Untersuchungen geeignet, wie z. B. zu Absorptionsmessungen oder zur Bestimmung von Brechungsindizes bei sprunghaften Änderungen der Dichte. Die Hochdruckkammer ist eine Variation der vorangegangenen, also auch eine Squeezer-Anordnung. Zwischen zwei Diamantstempeln befindet sich die zu untersuchende Probe, die im allgemeinen ca. 0,1 mm stark ist. Diamantstempel und Probe werden in Druckrichtung durchstrahlt. Der Druck wird mit Hilfe einer Spannschraube und einer Druckfeder über zwei Hebel erzeugt und kann bei exakt geschliffenen Stempeln und deren Fassungen über 100 kbar betragen. In Abb. 6 ist zu sehen, wie der Federweg nach einer Feinmeßuhr eingestellt wird, um den vorgesehenen Druck herzustellen (Abb. 5 und 6 siehe Anhang).

Zur Zeit wird der Squeezer für Röntgen-Feinstruktur-Untersuchungen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren eingesetzt. Die Filmkassette ist so konstruiert, daß mehrere Aufnahmen bei verschiedenen Drücken und Belichtungszeiten ohne Filmwechsel angefertigt werden können. Mittels einer weiteren Filmkassette können auch LAUE-Aufnahmen im Durchstrahlfall angefertigt werden.

Die Kopplung zwischen Kammer und Röntgenröhre ist inzwischen verbessert worden, um den Wirkungsgrad zu erhöhen. Dieser wird nämlich wegen der Absorption beim Durchstrahlen der Stempel erheblich beeinträchtigt. Da andererseits ein sehr feiner Strahl für scharfe Beugungslinien notwendig ist, läßt sich nach dem üblichen Ausblenden nur ein sehr geringer Anteil der Strahlung nutzen. Aus diesem Grunde wird jetzt eine Kapillare aus total reflektierendem Glas als Leit- und Fokussierelement zwischen Röhre und

Kammer benutzt. Die mechanisch genau justierten Kapillaren erfassen einen größeren Teil der divergierenden Röntgenstrahlen und konzentrieren sie zu einem feinen Bündel. Trotz dieser Maßnahme sind noch Belichtungszeiten von 90 Stunden erforderlich, so daß vorläufig nur Daten einer Nullserie vorliegen. Eine Steigerung läßt sich mit neuen Röntgenröhren erreichen, deren Produktion demnächst anläuft. Die Röhren haben mit 1400 W etwa das Doppelte der bisher erreichten Leistung.

Die Kenntnis der *W ä r m e l e i t f ä h i g k e i t* von Gesteinen und Mineralen unter extremen Bedingungen ist eine notwendige Voraussetzung für alle quantitativen theoretischen Untersuchungen und Modellrechnungen über den Wärmefluß und die zeitlichen Änderungen der Temperaturverteilung in der Erde.

Die meisten gebräuchlichen Meßverfahren zur Wärmeleitfähigkeit eignen sich nicht für eine Anwendung in einer Druckkammer. Das trifft vor allem für die stationären Verfahren zu. Am geeignetsten erschien uns deshalb die Messung mittels eines modifizierten ANGSTRÖM-Verfahrens. Die zu untersuchende Probe hat dabei die Form eines Zylinders (Abb. 7). Dieser ist von einem röhrenförmigen Heizer aus Molybdänblech umgeben, der durch Stromdurchgang erhitzt wird. Der Heizstrom wird periodisch verändert, so daß in der Probe eine Temperaturwelle entsteht. Durch je ein Thermoelement in der

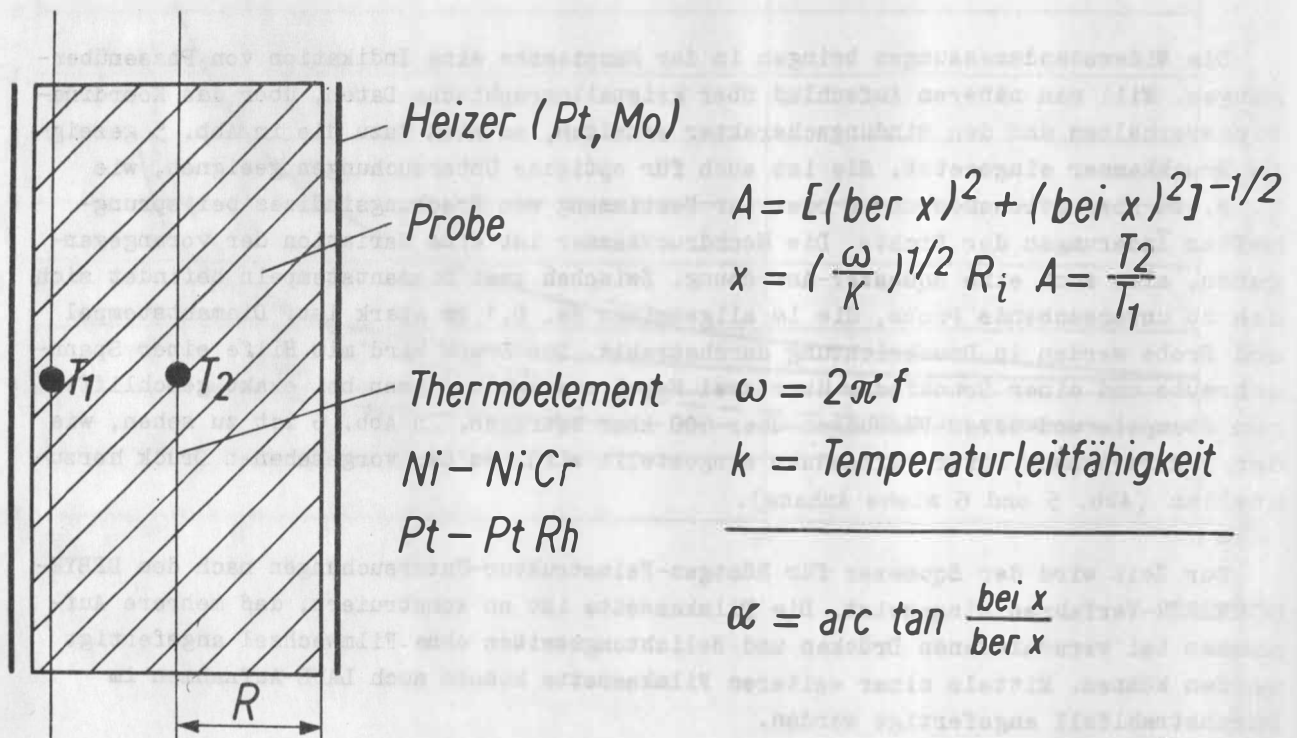


Abb. 7 Prinzip für Messungen der Temperaturleitfähigkeit

Achse und am Rande des Zylinders wird die Temperatur fortlaufend gemessen und über schreibende Meßgeräte registriert. Die Temperaturleitzahl läßt sich dann aus dem Amplitudenverhältnis A oder der Phasenverschiebung der Temperaturwelle zwischen den beiden Meßstellen berechnen. Wegen des geringen Widerstandes des Heizröhrchens sind sehr hohe Heizströme (für $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ in der Größenordnung von etwa 1000 A bei Spannungen von wenigen Volt) erforderlich. Zur Erzeugung der Temperaturwelle muß diese ~~Strom~~ periodisch verändert werden. Zur Stromversorgung des Heizers wird ein Hochstromtransformator benutzt, dessen Primärspannung mit Hilfe eines vorgeschalteten Transduktors geregelt werden kann (Abb. 8). Bei der Meßmethode wird vorausgesetzt, daß die Länge des Probenzylinders groß gegen den Radius ist. Dabei muß der Probenraum mindestens ein Volumen von etwa 1 cm^3 besitzen. Diese Forderung bezüglich des großen Probenraumes erfüllt bei hohen Drücken eine BELT-Kammer (Abb. 9). Die Probe mit den Thermoelementen und dem Heizer wird in das nach beiden Seiten konisch erweiterte Gesenk eingefügt. Die Stromzufuhr erfolgt über die Hartmetallstempel. Sowohl Stempel als auch Gesenk sind durch vorgespannte Ringe von den Seiten her gestützt. Im Sicherheits- und Führungsring sind die Kanäle für die Wasserkühlung zu sehen.

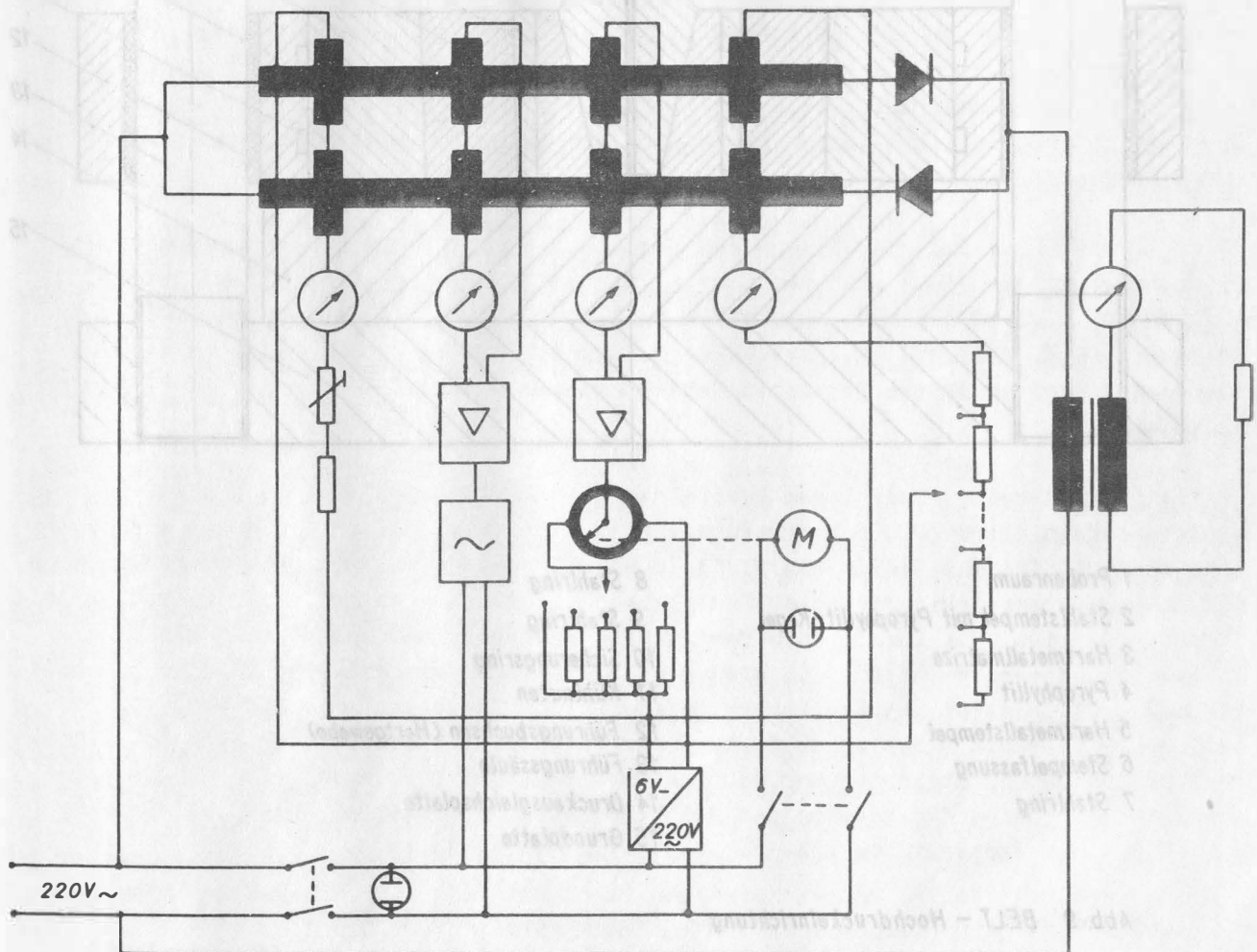
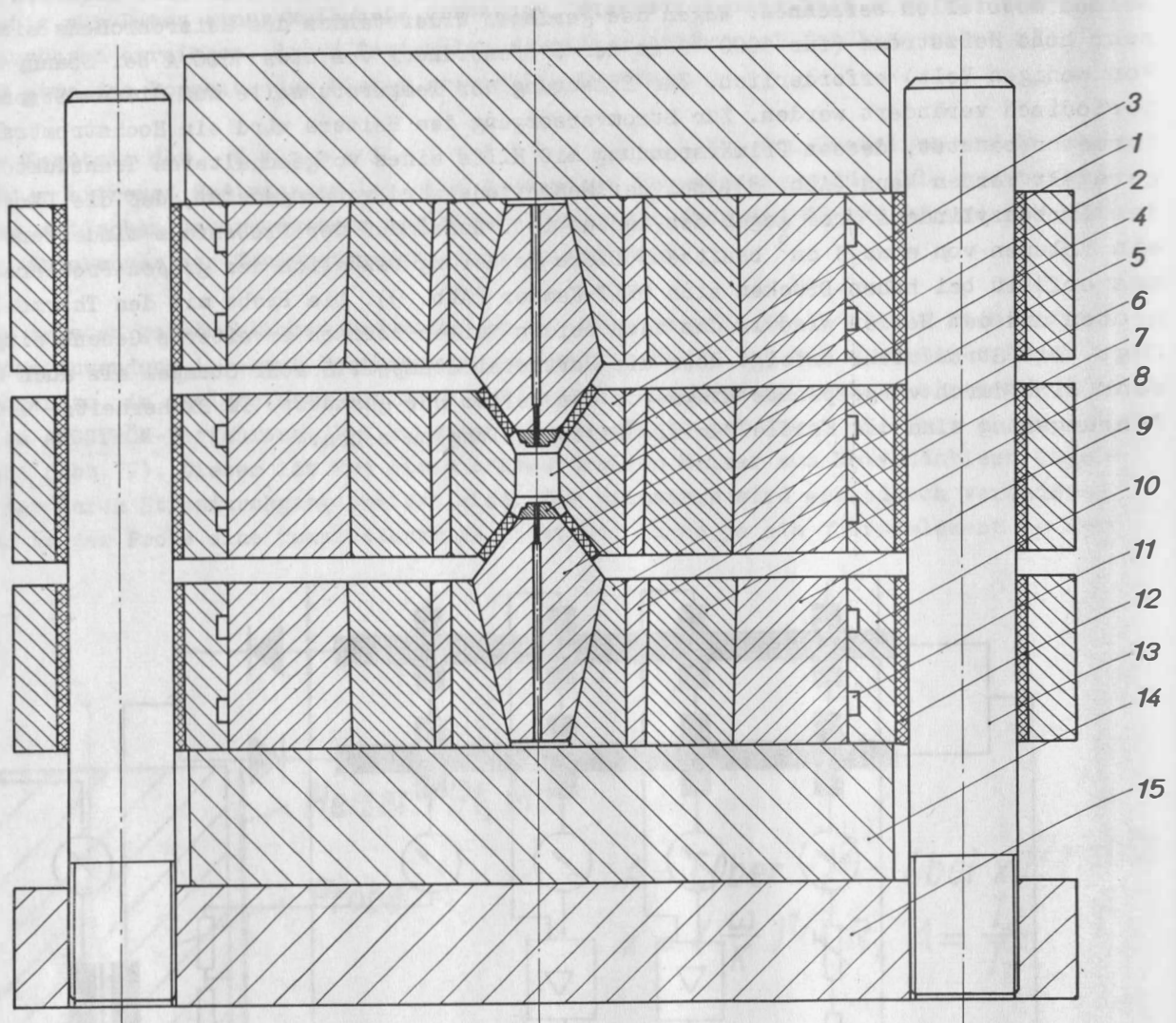


Abb. 8 Prinzip der Heizstromsteuerung



- | | |
|--------------------------------------|---------------------------------|
| 1 Probenraum | 8 Stahling |
| 2 Stahlstempel mit Pyrophyllit-Kegel | 9 Stahling |
| 3 Hartmetallmatrize | 10 Sicherungsring |
| 4 Pyrophyllit | 11 Kühlnuten |
| 5 Hartmetallstempel | 12 Führungsbuchsen (Hartgewebe) |
| 6 Stempelfassung | 13 Führungssäule |
| 7 Stahling | 14 Druckausgleichsplatte |
| | 15 Grundplatte |

Abb. 9 BELT – Hochdruckeinrichtung

Messungen der Wärmeleitfähigkeit werden auch in einer Kolben-Zylinder-Apparatur durchgeführt. Öldruckkammern werden auch für die Untersuchung der p-Wellen-Geschwindigkeit mit Erfolg eingesetzt. In der Kammer befinden sich zwei 4-MHz-Barium-Titanat-Geber, deren Anschlüsse über isolierte Bodenschrauben herausgeführt sind. Als Ultraschallgerät wurde bislang ein Seriengerät verwendet, das an sich zur Ortung von Fehlern in Kabeln und Leitungen gedacht ist. Dieses Fehlerortungsgerät FOG 101 erreicht eine Zeitauflösung von 0,01 μ s. Gegenwärtig wird eine Meßanordnung fertiggestellt, die neben einer höheren Auflösung und Genauigkeit auch die Messung der Transversalwellengeschwindigkeit gestattet.

Zur Zeit werden Eichungen und erste Versuche an einer Triaxial-Druckeinrichtung abgeschlossen (600 und zweimal 300 t). Die hexaedrische Druckkammer wird für die gleichzeitige Messung mehrerer physikalischer Parameter vorbereitet.

Die hier in einer Zusammenfassung dargestellten experimentellen Arbeiten werden durch zunehmende Aktivitäten auf theoretischem Gebiet ergänzt. So werden sowohl Zustandsgleichungen auf der Basis von thermodynamischen Parametern als auch kontinuumsmechanische Zustandsgleichungen in immer stärkerem Maße materialspezifisch abgeleitet. Von besonderer Bedeutung werden zukünftig auch Betrachtungen unter Einbeziehung irreversibler Prozesse sein.

Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften von Gesteinen
und Mineralen unter extremen Bedingungen in Verbindung mit
Fragen der Physik von Erdbeben

von

M.P. VOLAROVICĀ (Moskau)

Für theoretische Untersuchungen auf dem Gebiet der Physik der Erdbeben einschließlich der Klärung der Mechanismen und der Wirkungen von Erdbebenherden, für die Aufgaben der Erdbebenvorhersage - der physikalischen Grundlage der Suche nach Vorboten von Erdbeben - und auch für Modelluntersuchungen von Erdbebenherden sind Daten über die physikalischen Eigenschaften von Gesteinen bei den thermodynamischen Bedingungen nötig, wie sie in verschiedenen Tiefen des Erdinneren herrschen. Zur Lösung dieser Aufgaben muß man die geophysikalischen Schnitte in seismisch aktiven Regionen, aber auch mit ausreichender Genauigkeit die stoffliche Zusammensetzung der Schichten und Blöcke in der Erdkruste und im oberen Erdmantel in diesen Gebieten kennen (das Vorhandensein dieser oder jener Massive realer Gesteine). Die wichtigste Untersuchungsmethode ist in diesem Falle die Gegenüberstellung von Feld- und Labordaten, die die Gesamtheit der geophysikalischen Felder und die entsprechenden Eigenschaften der Gesteine umfassen muß.

Im Laboratorium für hohe Drücke des Instituts Physik der Erde der Akademie der Wissenschaften der UdSSR sind von mir und meinen Mitarbeitern (E.I. PARCHOMENKO, E.I. BAJUK, A.T. BONDARENKO, A.I. LEVYKIN, I.S. TOMAŠEVSKAJA, S.M. KIRENKOVA, L.S. SKVORCOVA, G.A. JEFIMOVA, R.V. TEGEJEV, J.N. CHAMIDULLIN, V.J. ELEVICĀ) in den vergangenen Jahren zu diesen Problemen Untersuchungen durchgeführt worden in folgenden Richtungen:

Für Laborversuche wurden neue Geräte der verschiedensten Typen geschaffen und vorhandene modernisiert (Druckübertragungsmittel sind dabei Gas, Flüssigkeit und plastische feste Stoffe wie Indium und Blei), die an Gesteinsproben in verschiedenen Druck- und Temperaturbereichen die Geschwindigkeiten elastischer Wellen, ihre Absorption, die Kompressibilität, die Dichte, die Festigkeit, Deformations- und elektrische Eigenschaften zu messen gestatten. Es wurden eine Apparatur und eine Methode für die komplexe Messung einiger physikalischer Parameter von Gesteinen an einer Probe (z. B. der Geschwindigkeit elastischer Wellen, Kompressibilität und Dichte) auch bei komplizierten Spannungszuständen unter den Bedingungen hoher Drücke entwickelt. Ein spezieller Elektroofen für Messung der Geschwindigkeit elastischer Wellen bei Drücken bis 4 kbar und Temperaturen bis 350 °C wurde konstruiert.

Es zeigte sich, daß die elastischen, Festigkeits- und elektrischen Eigenschaften von Gesteinen und Mineralen bei hohen Drücken von einer Reihe von Faktoren beeinflusst werden: der mineralischen Zusammensetzung, der Struktur, der Porosität, dem Alter und anderen. Ferner wurde die Änderung der Anisotropie der Ausbreitungsgeschwin-

digkeiten von Kompressions- und Scherwellen bei Gesteinen und Mineralen unter erhöhtem Druck bis 25 kbar (in einigen Fällen bis 40 kbar) nachgewiesen, wobei die Änderung der Anisotropie bei Scherwellen für verschiedene Durchschallungsrichtungen (senkrecht und parallel zur Schichtung) gezeigt wurde. Für eine Reihe von untersuchten Gesteinen bildet das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Kompressions- und der Scherwellen in Abhängigkeit vom Druck bei wenigen Kilobar ein Minimum. Dieses Minimum und seine Charakteristik hängen vom Gesteinstyp und seiner Mikrorißstruktur ab. Bei wassergesättigten, kleinporigen Eruptionstiefengesteinen wurde eine Erhöhung der Geschwindigkeit bei steigenden Drücken festgestellt. Das Anwachsen der Differenz zwischen Kompressions- und Scherwellen bei Feuchtigkeitszunahme resultiert hauptsächlich aus der Geschwindigkeitserhöhung der Kompressionswellen; bei einem Druck über 4 - 5 kbar ist der Unterschied zu trockenen Gesteinen jedoch unbedeutend. Bei Laboruntersuchungen des Einflusses plastischer Deformationen auf die Geschwindigkeit elastischer Wellen in Gesteinsproben und einigen Mineralen zeigte sich, daß sich die Geschwindigkeit von Kompressionswellen bei einer Erhöhung der plastischen Deformation vermindert. Eine analoge Erscheinung wird bei Gesteinsproben beobachtet, die unter natürlichen Bedingungen plastische Deformationen, wie Dynamometamorphosen, Serpentinisation, Kataklysmus usw., erfahren haben. Der Einfluß des Metamorphismus auf die elastischen Eigenschaften von Eklogiten wurde studiert. Die statistische Bearbeitung einer großen Zahl von Daten für die Geschwindigkeit von Kompressionswellen bei Drücken bis 15 kbar für die Haupttypen von Eruptionsgesteinen (saure Granite und alkalische Gabbros als hauptsächlichste) erlaubte, für sie mittlere Kurven der Geschwindigkeiten als Funktion des Druckes unter Berücksichtigung der Temperatur zu finden. Die erhaltenen Daten wurden seismischen Schnitten der Kruste vom Kontinental-, Ozean- und Übergangstyp gegenübergestellt. Die gleichzeitige Bestimmung der Geschwindigkeit von Kompressionswellen und der Dichte bei Drücken bis 20 kbar gab die Möglichkeit, die Beziehung zwischen diesen Gesteinsparametern mit hohem Korrelationskoeffizienten festzustellen, der sich bei Druckerhöhung vergrößert. Die Resultate wurden mit Daten der Seismologie, der Tiefenseismik und der Gravimetrie verglichen. Es wurde eine Erklärung für das Vorhandensein von Wellenleitern, d. h. Schichten mit verminderter Geschwindigkeit elastischer Wellen in der Erdkruste und im oberen Mantel, vorgeschlagen.

Die elektrische Leitfähigkeit wurde bei Temperaturen bis 1200 °C und Normaldruck sowie bei Drücken bis 20 kbar und Temperaturen bis 650 °C für viele Eruptionsgesteine und eine Anzahl von Mineralen untersucht. Durch Berechnung der Aktivierungsenergie wurde der physikalische Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit in verschiedenen Temperaturwellen festgestellt.

In einer Reihe von Fällen wurden die elastischen Parameter und die Kompressibilität bei hohen Drücken gemeinsam mit den elektrischen Eigenschaften der Gesteine bei ein und derselben Probe untersucht. Dabei wurden für einige Serien von Gesteinen Korrelationen gefunden. Es zeigte sich ein Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der Dichtigkeit der Anionenpackung für Minerale, andererseits auch der Porosität, der Feuchtigkeit, des Gehalts an Alkalimetalloxiden und amorphen Phasen, aber auch an Prozessen der Metamorphose (Kataklase) auf die elektrische Leitfähigkeit verschiedener Gesteinstypen. Durch Verallgemeinerung der Versuchsergebnisse wurden Kurvenbereiche der elektrischen Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur und des Druckes für verschiedene Eruptionsgesteine festgestellt. Unter Berücksichtigung von Feldbeobachtungen wurden geoelektrische Schnitte einiger Gebiete mit unterschiedlichen geologi-

schen Strukturen (Schilden, Ebenen, Faltungsgebieten) für Tiefen von 100 bis 200 km aufgestellt und Vermutungen über die mögliche Natur der Schichten mit erhöhter elektrischer Leitfähigkeit in der Erdkruste und im oberen Mantel angestellt. Die erhaltenen Daten werden als Grundlage für die Suche nach elektrischen Vorboten von Erdbeben benutzt.

Die Erforschung der ersten Anzeichen der Zerstörung von Gesteinsproben bei komplizierten Spannungszuständen wurde durch die Benutzung einer automatischen Registrierung durchgeführt. Bei ein und demselben Versuch wurde eine Anzahl physikalischer Größen an Gesteinsproben unter hydrostatischem und gleichzeitig einaxialem Druck beobachtet. Bis zur Zerstörung der Probe wurden ununterbrochen die einaxiale Belastung, die Längs- und Querdeformation, die Kompressionswellengeschwindigkeiten in zwei zueinander senkrechten Richtungen, die mikroseismische Aktivität (akustische Impulse) und der elektrische Widerstand registriert. Dabei war es möglich, die Belastung mit verschiedenen Geschwindigkeiten aufzubringen. Es zeigte sich, daß verschiedene Typen von Gesteinen bei unterschiedlichen Bedingungen Zerstörungen verschiedener Art (spröder oder plastischer) aufweisen. Der Einfluß vorhergehender Belastungen, d. h. der Belastungsvorgeschichte, auf die Deformationsfestigkeits-Eigenschaften von Gesteinen unter hohen Drücken wurde studiert. Mit gewisser Näherung wurde die effektive Viskosität der Gesteine für das Modell des rheologischen MAXWELL-Körpers bestimmt. Bei der Untersuchung der Dauerfestigkeit wurde die kinetische Festigkeitskonzeption für Gesteine bei triaxialem Druck und unter Hochdruckbedingungen angewendet. Es wurden aber auch die prinzipiellen und praktischen Möglichkeiten der Bruchvorhersage von Gesteinen bei unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen beobachtet.

Auf diese Weise wurde durch Laboruntersuchungen die Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von Gesteinen bei hohen thermodynamischen Parametern von unterschiedlichen Faktoren festgestellt. Das erlaubte, verschiedene Überlegungen über den Bau und die Zusammensetzung der Erdkruste und des oberen Mantels auf der Grundlage geophysikalischer Feldbeobachtungen anzustellen.

Untersuchungen der Geschwindigkeit von elastischen Wellen in Gesteinen
unter den thermodynamischen Bedingungen der tieferen Erdkruste

von

T.S. LEBEDEV, V.I. ŠAPOVAL und V.A. KORČIN (Kiev)

Die bekannten theoretischen Arbeiten und die Ergebnisse von Laboruntersuchungen erlauben noch keine eindeutige Charakterisierung der Besonderheiten der Ausbreitung von elastischen Wellen in Mineralen unter thermodynamischen Bedingungen, wie sie in den Tiefenzonen der kontinentalen Erdkruste herrschen ([5-7, 11-19] und andere).

Bisher haben sich diese Experimente in erster Linie auf die Untersuchung der isothermen Änderung der Geschwindigkeit unter den Bedingungen hoher Drücke bei Zimmertemperatur bezogen, aber auch auf die isobaren Veränderungen, und zwar in einem recht breiten Temperaturintervall bei unterschiedlichen konstanten Drücken ([5-7, 11-19] und andere). Wir schlagen für die Experimente eine Methodik vor, mit der anhand von Spezialprogrammen während des Experiments mögliche gleichzeitige Änderungen von P und T mit der Tiefe berücksichtigt werden können [13, 14, 16].

Voruntersuchungen von $V_p = f(P, T)$ haben gezeigt, daß für jede konkrete geologische Region, der Proben entnommen werden, das Programm für das Experiment neu aufgestellt werden muß. Als Hauptprogramm gilt die Information über Zusammensetzung und Dichte der Gesteine und natürlich auch über die geothermischen Bedingungen in dem untersuchten Gebiet.

Die Druckgrößen im Erdinneren wurden ausgehend von den Verteilungen der Minerale mit der veränderlichen Dichte $2,6 - 2,9 \text{ g/cm}^3$ [10, 16, 17] berechnet. Die Temperaturänderung mit der Tiefe wurde für den zentralen Teil des Ukrainischen Schildes anhand geothermischer Werte bestimmt [10]. Die von uns angenommenen Werte der Tiefentemperaturen sind für diesen Teil der Region (Abb. 1) offensichtlich maximal.

Das für die Untersuchung einer Probensammlung aus dem zentralen Teil des Ukrainischen Schildes vorgeschlagene Programm (s. Tab. 1) wurde in der Abteilung für Physikalische Eigenschaften der Erde des Instituts für Geophysik der Akademie der Wissenschaften der UdSSR (Kiev) mit einer etwas modernisierten Apparatur für quasiallseitigen Druck realisiert [11, 12, 16, 19]. J.P. OROVECKIJ und P.A. BURTYNYJ befaßten sich mit der Auswahl der Proben, der Gesteinsdiagnose und den petrographischen Untersuchungen. Durch eine außen angebrachte Heizvorrichtung wurde die Temperatur in der Hochdruckkammer hergestellt; die Methodik für ihre indirekte Bestimmung ist in [11] und [19] beschrieben. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 5^\circ\text{C}$. Mit einer hydraulischen Experimentierpresse wurde der Druck in der Kammer erzeugt. Die Zeit des Durchlaufs der elastischen Schwingungen durch die Probe und die Elemente der Kammer wurde mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ s}$ bestimmt [18, 19, 21].

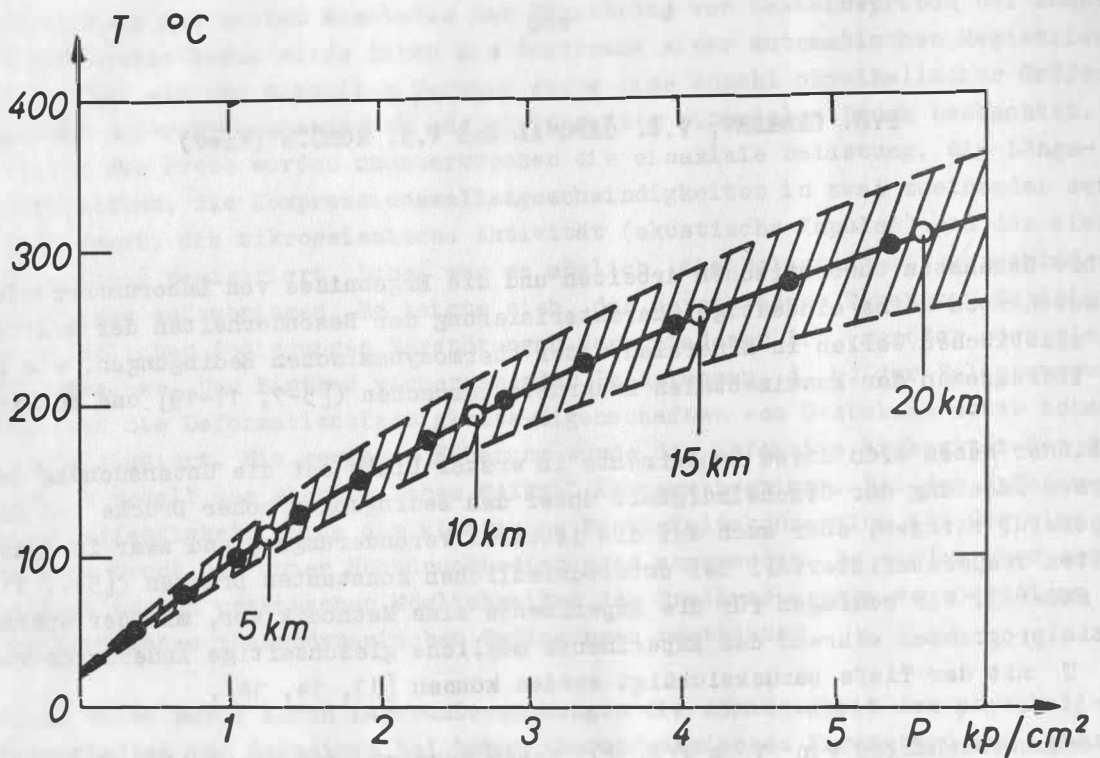


Abb. 1

Abb. 1. Mögliche Druck- und Temperaturverteilung in der Erdkruste der zentralen Gebiete des Ukrainischen Schildes. Die ausgezogene Linie zeigt das P-T-Programm, das unseren Experimenten zugrunde gelegt wurde, die Ziffern darunter bezeichnen die Tiefe (in km) entsprechend den Druck- und Temperaturwerten, und die Punkte bedeuten die Parameter, bei denen die Geschwindigkeiten gemessen wurden. Der schraffierte Bereich zeigt den mutmaßlichen Temperaturstreuungsbereich mit der Tiefe im untersuchten Gebiet.

Tab. 1. Mineralogische Zusammensetzung, spezifisches Gewicht und Porosität einiger Gesteine des zentralen Teils des Ukrainischen Schildes

Alter	Komplex Serie	Bezeichnung der Gesteine	Menge der Proben	Spezifisches Gewicht	Porosität	Mineralogische Zusammensetzung [Vol. %]				Hbl	Bt	Akzessorien	Sekundäre Bestandteile	Struktur des Gesteine	
						Pl	K Fsp.	Q	Fyr.						
E o k o z o i k u z	Teterev-Bug- Gneissserie	Pyroxen-Plasio- klas-Gneis	3	2,95 + 3,08	≈ 0	23,7 + 33,2	-	11,2 + 24,3	31,3 + 51,2	4,1 + 17,8	2,8 + 4,9	1,6 + 10,3	-	granoblastisch	
		Aphibol-Plasio- klas-Gneis	3	3,08 + 3,19	0,3 + 1,3	12,5 + 36,7	-	3,2 + 16,8	12,3 + 23,8	40,4 + 53,6	-	5,8 + 7,4	-	granoblastisch	
		Biotit-Plasioklas- Gneis	6	2,66 + 2,75	≈ 0 + 1,2	30,1 + 45,0	2,3 + 7,6	32,9 + 46,9	0,4 + 11,1	-	12,1 + 18,5	1,0 + 2,2	-	lepidogranoblastisch	
	Komplex basischer und ultrabasischer Gesteine	Diabase	2	2,68 + 3,09	≈ 0	57,6 + 64,5	-	-	20,2 + 28,0	-	-	4,6 + 4,9	9,8 + 10,4	ophitisch	
		Gabbro-Norite	2	3,16 + 3,18	≈ 0	47,3 + 50,0	-	3,7 + 7,2	33,4 + 39,8	-	-	10,3 + 15,6	0,00 + 2,1	gabbroidisch	
		Gabbro-Amphibolite	8	3,07 + 3,19	≈ 0	13,4 + 38,2	-	-	17,0 + 42,1	34,2 + 43,4	-	0,6 + 2,4	-	gabbroidisch	
	Charnockit- Komplex	Charnockite	5	2,63 + 3,30	≈ 0 + 0,9	26,4 + 27,1	4,3 + 12,2	32,3 + 50,3	7,5 + 29,8	-	0,0 + 2,0	1,6 + 34,2	-	blastogranitisch, kataklastisch	
			5	2,63 + 3,30	≈ 0 + 0,9	26,4 + 27,1	4,3 + 12,2	32,3 + 50,3	7,5 + 29,8	-	0,0 + 2,0	1,6 + 34,2	-	blastogranitisch, kataklastisch	
	Mittlerer Proterozoikum	Korosten- Komplex	Granite (Shtorir- Typ)	5	2,63 + 2,68	0 + 1,1	30,4 + 41,1	28,5 + 34,9	25,8 + 27,1	-	-	1,7 + 4,4	0,0 + 0,6	-	hypidiomorph-körnig
			Plagiogranit	1	2,68	0,4	54,0	-	39,0	-	6,3	-	0,6	-	hypidiomorph-körnig
Granite (Kirovograd- Typ)			4	2,60 + 2,70	≈ 0 + 1,1	16,3 + 48,3	25,6 + 52,1	21,2 + 35,2	-	-	2,1 + 8,1	1,5 + 7,0	-	porphyrisch	
Mittlerer Proterozoikum	Korosten- Komplex	Migmatite	7	2,59 + 2,70	≈ 0 + 2,6	32,5 + 44,2	8,1 + 39,0	24,9 + 40,1	-	-	4,4 + 6,4	0,5 + 1,2	-	blastogranitisch, kataklastisch	
		Granite (Rapakiwi)	6	2,61 + 2,68	0,4 + 2,6	6,5 + 23,1	40,5 + 75,7	11,4 + 32,8	-	0,8 + 3,6	1,6 + 6,4	-	-	porphyrisch	
Mittlerer Proterozoikum	Korosten- Komplex	Lebradorite	2	2,77 + 2,80	≈ 0	80,4 + 86,0	-	2,0 + 5,4	1,2 + 13,7	-	-	1,6 + 7,0	0,4 + 2,3	panidiomorph-körnig	
		Gabbro-Monzonite	5	2,73 + 2,86	≈ 0 + 0,7	41,0 + 46,1	16,6 + 27,4	10,1 + 19,8	1,4 + 8,5	1,1 + 4,6	-	1,9 + 5,7	6,4 + 14,1	hypidiomorph-körnig	

Bei den experimentellen Untersuchungen hielt man sich an ein ausgewähltes Programm. Bei einer geringen Temperaturerhöhung in der Kammer wurde der entsprechende Druck hergestellt, der in Abb. 1 angegeben ist. Von der Erdoberfläche bis zu 20 km Tiefe wurden die für den zentralen Teil des Ukrainischen Schildes charakteristischen thermodynamischen Tiefenbedingungen modelliert. Jeder Versuch dauerte 1,5 Stunden. Der zulässige Fehler der Pressenanzeige beträgt nicht mehr als $\pm 1\%$ der wirklichen Belastung; somit konnte der Druck in der Kammer mit einer Genauigkeit von $\pm 2,5\%$ berechnet werden.

Für alle Proben der genannten Sammlung wurden die Geschwindigkeiten bei Zimmertemperatur, atmosphärischen und hydrostatischen (bis $5 \cdot 10^3$ kp/cm²) Drücken [17] sowie V_P bei Atmosphärendruck und unterschiedlicher Temperatur (von Zimmertemperatur bis 500 °C) gemessen [15]. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchung sind in Abb. 2 und 3 angegeben.

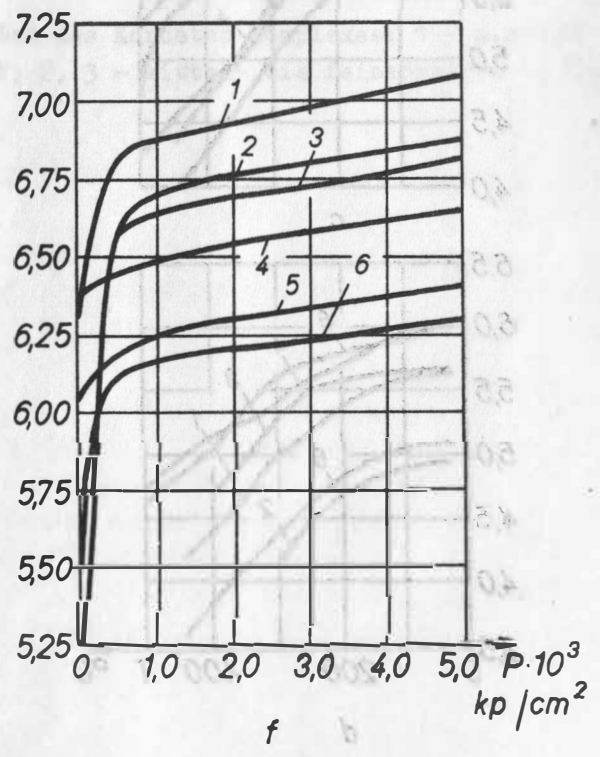
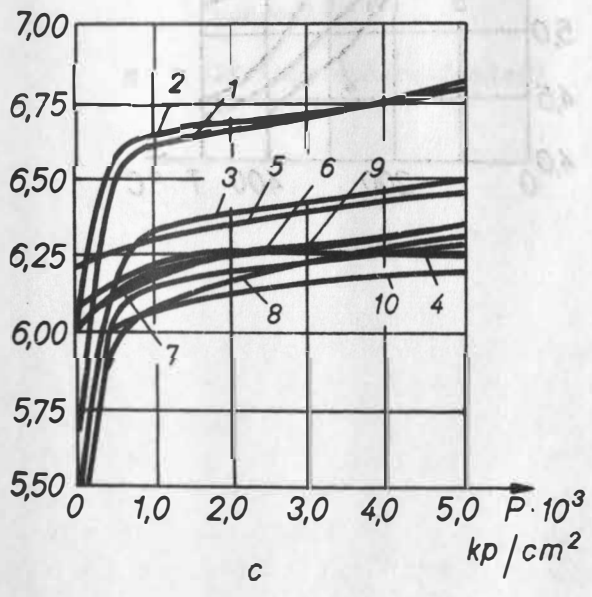
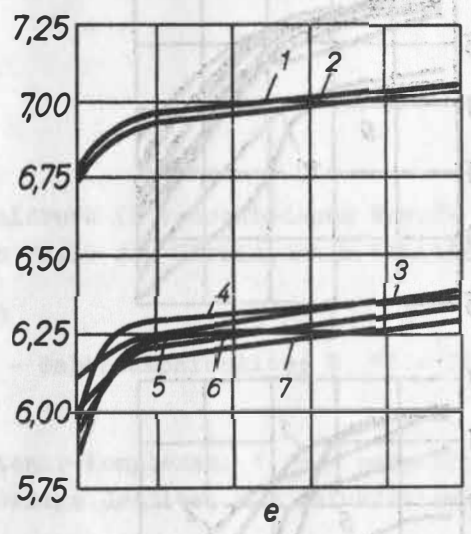
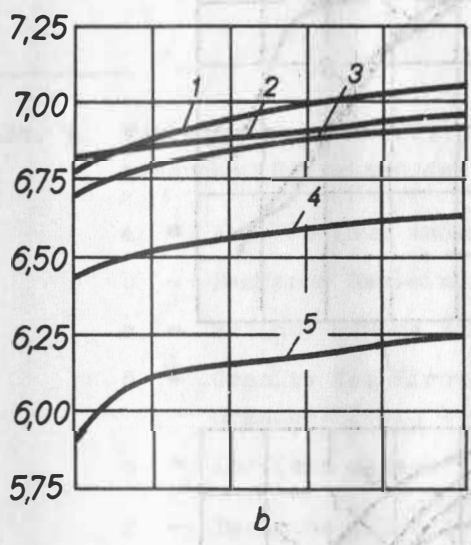
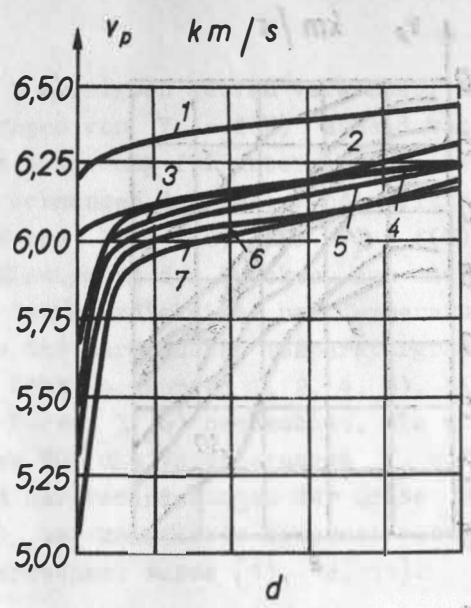
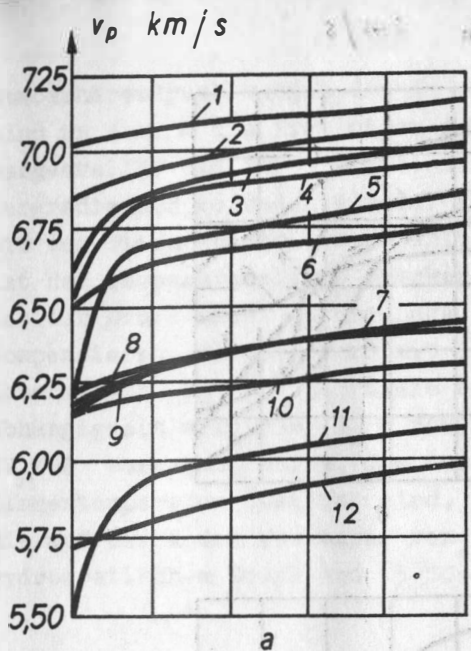
Hinsichtlich der Isothermen und Isobaren der Ausbreitungsgeschwindigkeit von elastischen Longitudinalwellen, wie sie in Abb. 2 und 3 dargestellt sind, werden die Abhängigkeiten der Geschwindigkeitsänderung von der Tiefe $V_P = f(H)$ berechnet. Da die Geschwindigkeit von der Tiefe abhängt und demzufolge auch von Druck und Temperatur, gilt

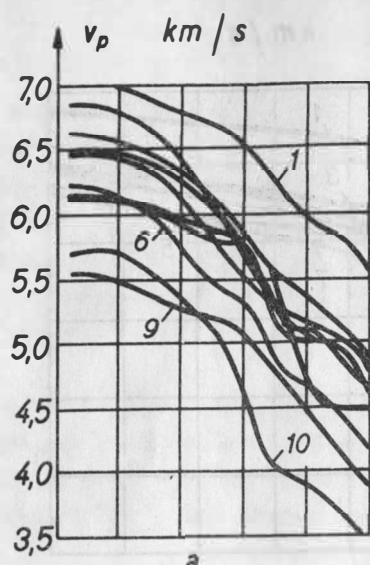
$$\frac{dV_P}{dH} = \left(\frac{\partial V_P}{\partial P}\right)_T \frac{dP}{dH} + \left(\frac{\partial V_P}{\partial T}\right)_P \frac{dT}{dH}.$$

Die Werte dP/dH und dT/dH wurden anhand von graphischen Daten berechnet (Abb. 1). Für die Berechnung von $(\partial V_P/\partial P)_T$ bei konstanter Zimmertemperatur und $(\partial V_P/\partial T)_P$ bei

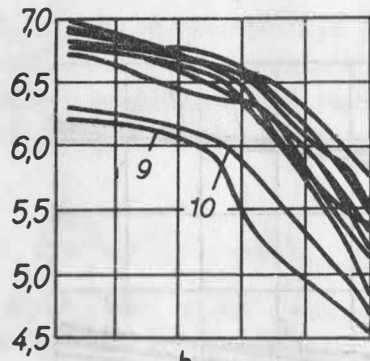
Abb. 2. Verlauf von $V_P = f(P)$ bei Raumtemperatur in Proben verschiedener Ergußgesteine und metamorpher Gesteine des zentralen Teiles des Ukrainischen Schildes

- a - Gesteine der Teterev-Bug-Serie: 1, 3, 6 - Amphibolpyroxen-Plagioklas-Gneise; 2 - Amphibol-Plagioklas-Gneis; 4, 5 - Pyroxen-Amphibol-Plagioklas-Gneise; 7 - Pyroxen-Biotit-Plagioklas-Gneis; 8, 12 - Amphibol-Biotit-Plagioklas-Gneise; 9, 10, 11 - Biotit-Plagioklas-Gneise
- b - Gesteine des Charnockitkomplexes: 1, 3, 4 - gebänderte feinkörnige Charnockite, 2, 5 - massive feinkörnige Charnockite
- c - Granite des Kirovograd-Shitomir-Komplexes: 1 bis 4 - porphyrische Granite; 5 - mittelkörniger Plagiogranit; 6 bis 8 - mittelkörnige Granite; 9, 10 - feinkörnige Granite
- d - Migmatite des Kirovograd-Shitomir-Komplexes: 1 bis 7 - feinkörnige Migmatite
- e - Basische und hybride Gesteine des Korosten-Komplexes: 1 - mittelkörniger Labradorit; 2 - grobkörniger Labradorit; 3 - feinkörniger Gabbro-Monzonit; 4 bis 7 - mittelkörniger Gabbro-Monzonit
- f - Granite des Korosten-Komplexes: 1, 4, 5 - Rapakiwi-ähnliche Granite; 2, 3, 6 - Rapakiwi-Granite

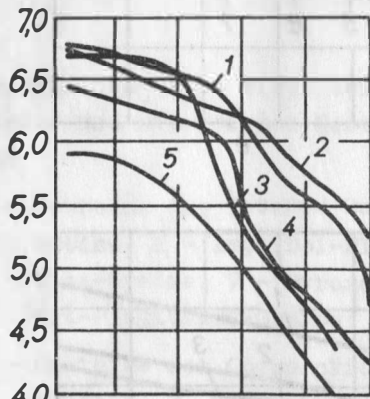




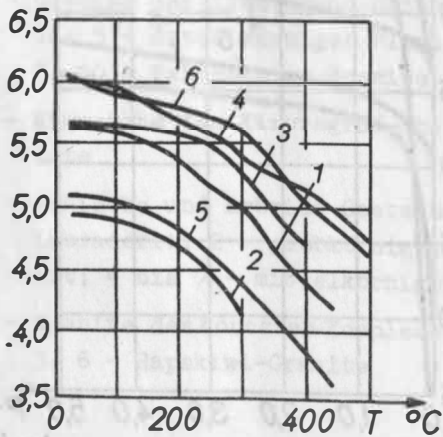
a



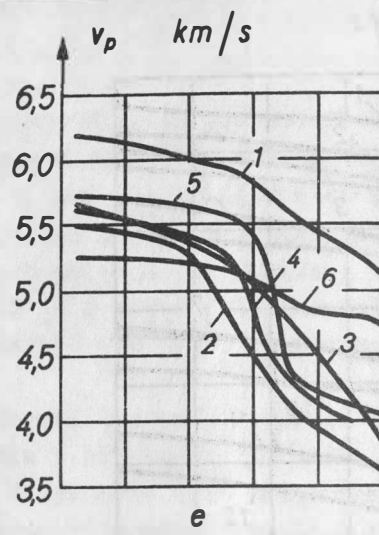
b



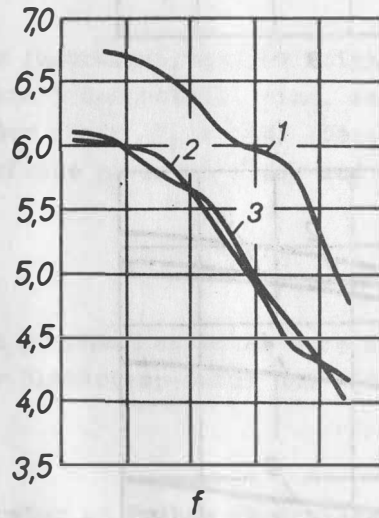
c



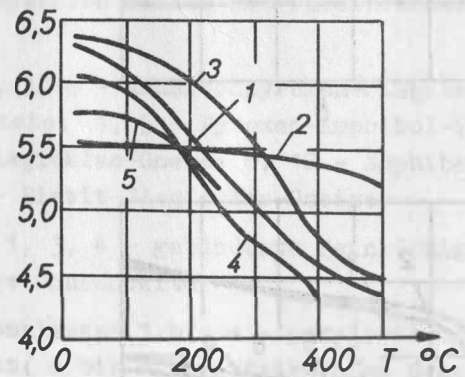
d



e



f



g

Abb. 3

Atmosphärendruck wurden die in Abb. 2 und 3 gezeigten Kurven verwendet. Als Beispiel sind in Abb. 4 die Ergebnisse der Berechnungen von $V_P = f(H)$ anhand von $\partial V_P / \partial H$ dargestellt, die durch die oben angegebene Beziehung für unterschiedliche Temperaturgradienten gefunden wurden. Wie die Berechnungen der Geschwindigkeitsänderungen mit der Tiefe anhand der experimentellen Werte $V_P = f(P)$ und $V_P = f(T)$ zeigen, ist der Temperatureffekt stärker als die Einwirkung des Druckes. Aus diesem Grunde ist der Druck nicht in der Lage, hier die Geschwindigkeits- und Temperaturabnahme zu kompensieren. Hierbei wird mit der Zunahme des berechneten Temperaturgradienten eine Abnahme von V_P mit der Tiefe beobachtet (Abb. 4, Kurven 1, 2, 4, 5). Eine andere Abhängigkeit wird für $V_P = f(H)$ (Abb. 4, Kurven 3, 6) beobachtet, die anhand von $\partial V_P / \partial P$ berechnet wurde, das aus den Werten für die Veränderungen $V_P = f(P)$ bei Zimmertemperatur bestimmt wird, und anhand der Veränderungen der Größe $\partial V_P / \partial T$, die auf Grund der Messungen von $V_P = f(T)$ bei konstantem kompensierendem quasi-hydrostatischem Druck von $5 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ errechnet wurde [11, 12, 19].

Abb. 3. Verlauf von $V_P = f(T)$ bei Normaldruck in verschiedenen Erguß- und metamorphen Gesteinen des zentralen Teils des Ukrainischen Schildes

- a = Abb. 2a (nur andere Zahlen)
- b - Basische Gesteine: 1 bis 8 - Gabbroamphibolite; 9, 10 - Diabase
- c = 2b (nur andere Zahlen)
- d - Granite des Kirovograd-Shitomir-Komplexes: 1, 5 - porphyrische Granite; 2 bis 4 - mittelkörnige Granite; 6 - feinkörniger Granit
- e = 2c (nur andere Zahlen)
- f - Basische und hybride Gesteine des Korosten-Komplexes: 1 - mittel- bis grobkörniger Labradorit; 2, 3 - mittel- bis feinkörniger Gabbro-Monzonit
- g = 2f (nur andere Zahlen)

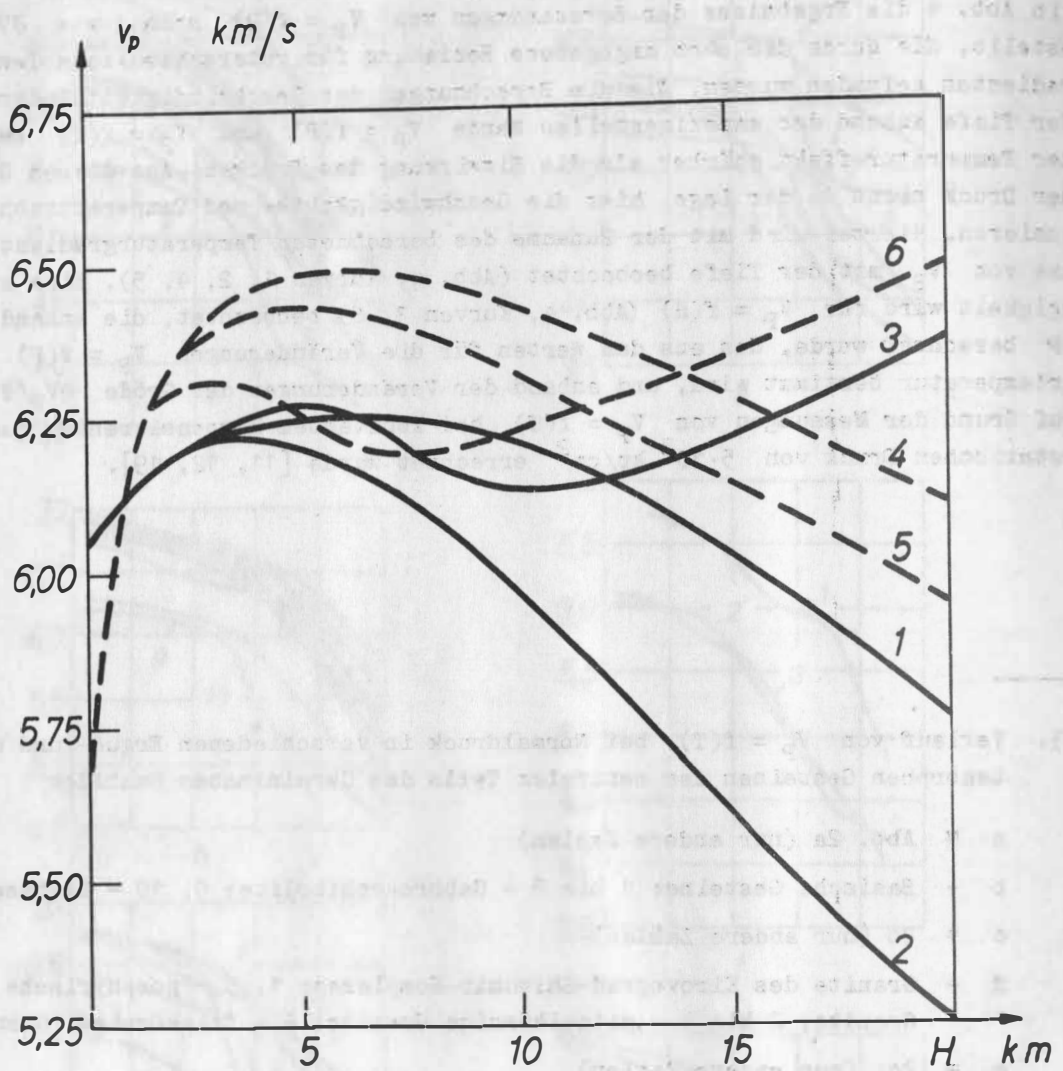


Abb. 4

Abb. 4. Berechnete Kurven $v_p = f(H)$ bei gegebenen $v_p = f(P)$ und $v_p = f(T)$
 1 bis 3 - Granite; 4 bis 6 - Gabbro-Monzonite
 (1, 4 für minimalen, 2, 5 für maximalen, 3, 6 für mittleren Temperaturgradienten bei Druckkompensation auf $5 \times 10^3 \text{ kp/cm}^2$)

Auf diese Weise vermindert kompensierender Druck stark den Wert des Gradienten des Geschwindigkeitsabfalls. Mit zunehmender Tiefe steigt die Geschwindigkeit nach einer geringen Abnahme wieder an. Dadurch werden zwei extreme Gebiete von $V_P = f(H)$ beobachtet - einmal die Maxima im Tiefenbereich von 2 bis 8 km und dann die Minima in den Grenzen von 10 bis 15 km. Die Tiefen der extremen Zonen für gleiche Proben hängen von dem gewählten berechneten Temperaturgradienten ab. Es konnte festgestellt werden, daß bei experimentellen Untersuchungen unabhängig von der Methodik, mit der die hohen Drücke erzeugt werden (quasihydrostatischer oder hydrostatischer), die berechneten Anfangswerte von V_P bis zu einer Tiefe von 2 km gleich sind. In Verbindung mit den geringen Temperaturänderungen in diesem Tiefenbereich fällt $V_P = f(P, T)$ in der Regel mit $V_P = f(P)$ zusammen.

So zeigen die experimentellen (Abb. 2 und 3) und die berechneten (Abb. 4) Werte, daß die Geschwindigkeitsänderung der Longitudinalwellen mit der Tiefe sehr komplizierten Gesetzen folgt und auch durch extreme Zonen charakterisiert werden kann, deren Lage von der Materialzusammensetzung des Gesteins und den konkreten thermodynamischen Bedingungen der Region abhängt. Unterstrichen werden muß, daß diese Ergebnisse lediglich qualitativ mögliche Änderungen von $V_P = f(H)$ betreffen, da die Berechnung anhand der Ergebnisse der Messungen von V_P unter Zimmerbedingungen und bei entsprechendem kompensierendem Druck erfolgt, der ständig bei der Erwärmung wirkt. Mit solchen Berechnungen kann man V_P nur bei Vorhandensein einer ausreichenden Menge von Geschwindigkeitsisobaren erhalten, die in einem breiten Temperaturbereich und bei verschiedenen konstanten Drücken gemessen wurden, sowie von Isothermen, die bei unterschiedlichen hohen Drücken und bestimmten Temperaturen erhalten wurden. Für große Gesteinskollektionen sind solche Untersuchungen sehr aufwendig und offensichtlich nicht immer gerechtfertigt. Aus diesem Grunde sind wir bei der experimentellen Untersuchung von $V_P = f(H)$ in der Hochdruckkammer zur Programmmodellierung der thermodynamischen Tiefenbedingungen einer konkreten geologischen Region übergegangen.

In Abb. 5 sind die Materialien für die Untersuchungen der Geschwindigkeit von Longitudinalwellen in Gesteinsproben des zentralen Teils des Ukrainischen Schildes nach einem im voraus vorgegebenen Programmregime für P und T dargestellt, das einem Tiefenbereich bis 20 km entspricht. Untersucht wurden 7 Gesteinsgruppen (s. Tab. 1), und zwar die in ihnen sich vollziehenden Veränderungen von $V_P = f(P, T)$ für jede gesondert.

Um die Gründe für die Veränderungen von $V_P = f(P, T)$ zu klären, wurde an Schlif- fen, die vor und nach dem Experiment entnommen wurden, die Spaltbildung in bis zu 600 °C erwärmten Gesteinen untersucht. Gefunden wurden Abhängigkeiten des Gewichtsverlustes der Probe von der Erwärmung in diesem Temperaturbereich.

Bei den Experimenten unter hydrostatischen Drücken wurde festgestellt, daß sich V_P für einen großen Teil der Gesteine im Druckbereich von Atmosphärendruck bis $1 - 1,2 \cdot 10^3$ kp/cm² (Abb. 2) sehr intensiv verändert. Eine weitere Zunahme von P wirkt fast gleich auf alle untersuchten Differenzen: Die Geschwindigkeit nimmt mit einem recht kleinen Gradienten zu. Im Augenblick beobachtet man auf experimentellem Wege und mit theoretischen Rechnungen ([5-7, 17, 19, 23, 24] u. a.), daß starke Zunahme der Geschwindigkeit bei Einwirkung von Drücken bis $1 \cdot 10^3$ kp/cm² in erster Linie mit einem Verschluß der Mehrzahl der großen und spaltförmigen Poren sowie der

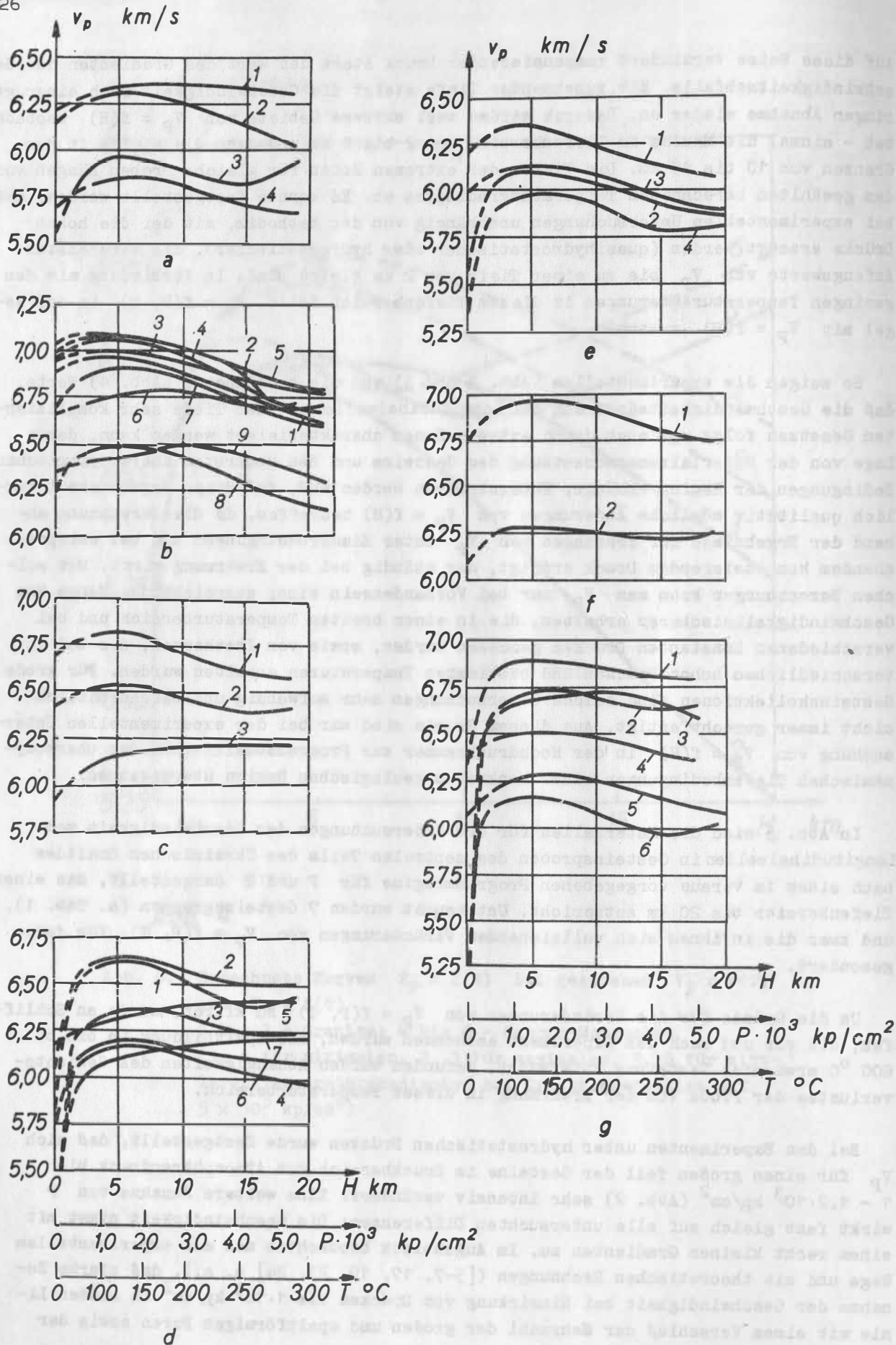


Abb. 5

Mikrorisse und Spalten in Verbindung steht. Dabei verbessern sich die Kontakte zwischen den gesteinsbildenden Mineralen. Bei Drücken von über $1 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ ist die Verdichtung der Minerale im Gestein fast abgeschlossen, so daß die weitere Zunahme von V_P hauptsächlich von elastischen Veränderungen in den gesteinsbildenden Mineralen bewirkt wird.

Im Druckbereich von $5 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ ist neben dem endgültigen Verschluß der Spalten und Poren auch die umgekehrte Erscheinung möglich, die Bildung neuer Poren und Mikrospalten. Das muß damit erklärt werden, daß wegen der elastischen oder plastischen Deformation bei unterschiedlicher Orientierung der Körner bezüglich der wirkenden komprimierenden Kräfte und der entsprechenden Konzentration der Spannungen (aber auch in Anbetracht der inhomogenen Kompressibilität nach unterschiedlichen Richtungen und des unterschiedlichen Elastizitätsniveaus) die Minerale ungleichmäßig deformiert werden. Die Veränderung der Form der Körner durch die genannten Deformationen geht mit Modifikationen in ihrer Lage zueinander im Gestein und mit gewissen Korngrenzenverlagerungen Hand in Hand. Einige Wissenschaftler sind der Meinung [3, 4, 16, 25], daß bei plastischen Deformationen im komplizierten Spannungszustand die Hauptrolle den Veränderungen innerhalb der Körner zukommt und nicht den Bewegungen zwischen ihnen, die die Plastizität des Gesteins stark vermindern. Aus diesem Grunde werden die Gesteinsproben nach starker Kompression unter den Bedingungen hydrostatischen oder quasihydrostatischen Drucks bis zu $5 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$ in der Regel nicht zerstört, und für viele Gesteine wird nur eine geringfügige strukturelle Veränderung festgestellt. Ohne Zweifel wird hierdurch der Gradient für die Zunahme $V_P = f(P)$ herabgesetzt.

Etwas anders sieht das Bild bei Erwärmung unter atmosphärischem Druck aus (Abb.3). Bei Temperaturen von $100 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ändert sich die Geschwindigkeit nur geringfügig. Die erfolgende Abnahme von V_P kann mit einer Kontaktminderung zwischen den Körnern der gesteinsbildenden Minerale bei Verdunstung des freien Wassers und anderer leichtflüchtiger Komponenten in Verbindung gebracht werden, die die kommunizierenden Mikrospalten, Risse und Poren ausfüllen. Hierbei ist nur eine geringfügige Störung des elastischen Verhaltens möglich, die durch die Ausdehnung ihrer Gas-Flüssigkeits-

Abb. 5. Verlauf von $V_P = f(P, T) = f(H)$ in verschiedenen Erguß- und metamorphen Gesteinen des zentralen Teils des Ukrainischen Schildes

- a - Gesteine der Teterev-Bug-Serie: 1 - Pyroxen-Amphibol-Plagioklas-Gneis; 2, 4 - Amphibol-Biotit-Plagioklas-Gneis; 3 - Biotit-Plagioklas-Gneis
- b - Basische Gesteine: 1 bis 5 - Gabbro-Amphibolite; 6, 7 - Gabbro-Norite; 8, 9 - Diabase
- c - = 2b
- d - Granite des Kirovograd-Shitomir-Komplexes: 1 bis 4 - porphyrische Granite; 5 - mittelkörniger Plagiogranit; 6, 7 - mittelkörnige Granite
- e - = 2d
- f - Basische und hybride Gesteine des Korosten-Komplexes: 1 - grobkörniger Labrodorit; 2 - feinkörniger Gabbro-Monzonit
- g - Saure Gesteine des Korosten-Komplexes: 1, 4, 5 - Rapakiwi-ähnliche Granite; 2, 3, 6 - Rapakiwi-Granite

Phase hervorgerufen wird. Für den genannten Temperaturbereich wurden eine stärkere Abnahme des Gesteinsgewichtes und das Fehlen eines Risses bei Thermoschalluntersuchungen der Proben [15, 25] festgestellt. Bei stärkerer Erwärmung bis über 120 bis 150 °C nimmt die Geschwindigkeit ab, was durch eine Schwächung der Kontakte zwischen den Körnern, eine Zerstörung der gesteinsbildenden Minerale und eine unmittelbare Verschlechterung der Elastizitätsparameter letzterer zu erklären ist [9].

Diese Vielfalt der in ihrer Natur widersprüchlichen Veränderungen des Gesteins bleibt bei dem getrennten Einfluß hoher Drücke und Temperaturen sowie bei deren gleichzeitiger Einwirkung offensichtlich erhalten, wodurch die sehr komplizierte Abhängigkeit $V_p = f(P, T) = f(H)$ bedingt ist. Aus Abb. 5 ergibt sich, daß ungeachtet der unterschiedlichen Geschwindigkeitswerte für den absoluten Wert der Verlauf der Kurven $V_p = f(H)$ insgesamt fast für alle Proben der untersuchten Gesteine sehr kompliziert ist. Für Drücke und Temperaturen, die 2 - 3 km Tiefe entsprechen, nehmen die Geschwindigkeiten stark zu, aber bereits in einer Tiefe von 4 - 7 km erreichen sie ein Maximum. Bei weiterer Zunahme von P und T beginnen die Geschwindigkeiten fast bis auf 20 km zu fallen. Für einige Proben werden die Geschwindigkeiten in dem Bereich von P und T , der einer Tiefe von 14 - 18 km entspricht, durch ein Minimum für den gesamten von uns benutzten Druck- und Temperaturbereich charakterisiert. Danach werden die Gradienten der Geschwindigkeitsänderung erneut positiv.

Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus können die Abhängigkeiten $V_p = f(P, T)$, die anhand von Messungen in Kammern mit hohem quasihydrostatischem Druck erhalten wurden, folgendermaßen erklärt werden: Genau wie im Falle der Einwirkung nur eines hohen Druckes muß die starke Zunahme von V_p im Anfangsintervall von P und T mit dem unter Druck sich vollziehenden Verschluß eines großen Teils der großen und spaltenförmigen Poren, der Mikrospalten und Spalten bei gleichzeitiger Verbesserung der Kontakte zwischen den Körnern erklärt werden; eine Temperaturzunahme wirkt in diesem Falle nur fördernd. Aus diesem Grunde können sich die Geschwindigkeitsmaxima als etwas höher erweisen als diejenigen, die bei der Einwirkung lediglich des Drucks ermittelt wurden. Die Abnahme von V_p nach dem Durchlauf seines Maximums ($P = 1,5-2,0 \cdot 10^3 \text{ kp/cm}^2$, $T = 120-160 \text{ }^\circ\text{C}$) ist mit dem möglichen Überwiegen der Prozesse der verminderten Festigkeit der Minerale in Zusammenhang zu bringen. Der Augenblick der Störung des Gleichgewichts dieser Prozesse hängt von den Größen P und T ab und von der Geschwindigkeit, mit der sich diese verändern. Unter den Bedingungen hoher Temperaturen treten bei quasihydrostatischem Druck neben den bei Erwärmung entstehenden Thermospannungen zusätzliche Spannungen auf, die unterschiedlich verteilt sind und eine Störung der Struktur der Minerale und des Gesteins insgesamt bewirken. Der komplizierte Spannungszustand der Materie, der für die Bedingungen der quasihydrostatischen Kompression und hoher Temperaturen charakteristisch ist, und zwar insbesondere bei geringfügiger Geschwindigkeit der Belastungsprozesse, betont merklich die Rolle der Verlagerung der Korngrenzen [4, 20]. Diese wird durch die Modifizierung der Mineralkontakte verstärkt, die jedoch nicht mit einer Veränderung der Form der Körner selbst in Verbindung stehen. Am Schliff sind deutlich die Ergebnisse von zwei Prozessen zu erkennen: das teilweise Entstehen von Rissen im Quarz und eine gewisse Verlagerung der Grenzen zwischen dicht gepackten Körnern.

Demzufolge bedingen die beobachteten Prozesse zweifelsohne die Abnahme der elastischen Gesteinsparameter und natürlich auch eine Verminderung der Geschwindigkeit der sie durchlaufenden elastischen Wellen. Letzteres kann jedoch nicht nur mit mechanischen Störungen in Zusammenhang gebracht werden. Hohe P- und T-Werte bedingen ihrerseits wiederum bestimmte petrochemische Veränderungen der gesteinsbildenden Minerale, die unter den entsprechenden Bedingungen eine Geschwindigkeitszu- oder -abnahme verursachen können. Die für unsere Experimente ausgewählten Proben wiesen keine deutlich ausgeprägten sekundären Veränderungen auf.

Im Ergebnis der Versuche zeigte sich folgendes: Bei Gneisen der Teterev-Bug-Serie ging brauner Biotit in eine braun-grüne Farbe über, wobei auch die deutlich ausgeprägte Zeichnung verloren ging; zeitweise wurde eine geringe Erzabsonderung an den Kristallrändern beobachtet. In allen Proben wurde der Quarz zweiachsig und spaltete sich teilweise. Bei Pyroxen wurde ein unterschiedlicher Amphibolisationsgrad festgestellt, der bis zum Auftreten von Pseudomorphosen ging. An den Pyroxenspalts wies sich brauner Biotit. Unterstrichen werden muß auch das Auftreten einer Kataklyse der Felsitminerale in den Gesteinen. In einigen Diabasschliffen wurde eine merkliche Zunahme der Menge an sekundärem Biotit festgestellt.

Der von uns untersuchte Charnockit wies nur geringfügige Veränderungen auf. Neben mechanischen Störungen war eine sporadische Amphibolisation der Orthopyroxene zu verzeichnen.

Granite des Kirovograd-Shitomir-Komplexes zeigten einen teilweisen Übergang des Biotits in seine Hochtemperaturmodifikation, von der weiter oben gesprochen worden ist. Mit der Zunahme von P und T nimmt der Prozeß der mechanischen Störung der Struktur der Migmatite ab, dafür kommt es zu Erscheinungen, die mit deren Verfestigung und mit einer merklichen Umkristallisierung einiger Minerale in Verbindung stehen [9, 16, 20]. In diesem Falle nimmt Quarz die Eigenschaften eines zweiachsigen Minerals an. Es tritt eine ziemliche Menge von braun-grünem Biotit auf, der sich zur braunen Färbung hin entwickelt. Hierbei ist die kristallographische Zeichnung ein wenig verschwommen.

In den Gesteinen der Grundzusammensetzung des Korostener magmatischen Komplexes wurden keine wesentlichen Veränderungen festgestellt. Nach dem Experiment wurden im Labradorit nur eine geringe Amphibolisation der Pyroxene und das Auftreten von einzelnen Körnern des zweiachsigen Quarzes beobachtet. In Proben von Gabbro-Monzonit wurden eine geringfügige Biotitisierung der Hornblende und eine intensive Chloritisierung nachgewiesen. Für saure Gesteine dieses Komplexes stellte sich eine geringe mechanische Störung aller gesteinsbildenden Minerale heraus, manchmal auch ein teilweiser Übergang von Biotit in eine neue Modifikation.

Diese petrochemischen Veränderungen haben unter den Bedingungen hoher thermodynamischer Parameter sicherlich einen Einfluß auf die Größe von V_p . Bisher konnten wir noch nicht zuverlässig die P-T-Anfangspunkte für die Entwicklung verschiedenartiger Umformungen bestimmen. Jedoch führt das Auftreten neuer Minerale oder die Veränderung der bestehenden zweifelsohne zu einer Geschwindigkeitsänderung [2]. So ist für die Hochtemperaturmodifikation des Biotits offensichtlich gegenüber von V_p in einem gewöhnlichen Mineral eine geringere Geschwindigkeit charakteristisch. Möglicherweise führt

auch die Bildung von Erzrändern um die Biotitkörner zu einer Geschwindigkeitsabnahme. Die Entwicklung des braunen Biotits an den kommunizierenden Spalten von Pyroxen muß jedoch die Gesamtgeschwindigkeit der Ausbreitung des Ultraschalls im Gestein erhöhen. Die Amphibolisierung der Pyroxene bedingt offensichtlich eine Variierung der Geschwindigkeitsänderungen in Abhängigkeit von dem spezifischen Ausgangsmineral.

Damit erlaubt die Vielfalt der physikalisch-mechanischen und petrochemischen Umformungen der Gesteine, die im Ergebnis des Experimentes bei gleichzeitiger Einwirkung hohen Druckes und hoher Temperatur auftreten, noch keine eindeutige Erklärung der beobachteten Besonderheiten der Geschwindigkeitsänderungen in den Tiefen der Erdkruste.

Nach Mittelung der Kurven von $V_p = f(P, T) = f(H)$, die in Abb. 6 aufgetragen sind, konnte man einige allgemeine Gesetzmäßigkeiten ihrer Veränderungen bestimmen. Für das Anfangsintervall von P und T wird für alle untersuchten Gesteine eine intensive Geschwindigkeitszunahme beobachtet. Je nach der Druckzunahme bis zu $1,0 - 1,2 \cdot 10^3$ kp/cm² und der Zunahme von T bis auf $90 - 100$ °C, was einer Tiefe von $3,5 - 4,0$ km entspricht, bleibt der Einfluß von P überwiegend. Bei einer weiteren Zunahme von Druck und Temperatur ($P > 1,5 \cdot 10^3$ kp/cm², $T > 120$ °C) wurde es möglich, die Gesteine des Ukrainischen Schildes hinsichtlich ihres V_p -Wertes genauer zu bestimmen. Werden für Charnockite, Gneise und Granite in diesen Tiefen Maxima einer mittleren Geschwindigkeit beobachtet (entsprechend $6,5, 6,1, 6,4$ km/s), so nimmt für Gabbro-Amphibolite, Gabbro-Norite, Rapakiwi-Granite und Migmatite die Geschwindigkeit in diesem Intervall noch weiterhin etwas zu. Nur dann, wenn $P \approx 2 \cdot 10^3$ kp/cm² und $T \approx 160$ °C (Tiefe von etwa $7 - 8$ km) betragen, werden für diese Gesteine sehr hohe Werte von V_p ermittelt. Danach nehmen die Geschwindigkeiten gleitend bis zu maximalen Werten von P und T ab. Die Gradienten der Abnahme von V_p sind für verschiedene Gesteine unterschiedlich (Abb. 6). Unterstrichen werden muß, daß für Migmatite, Granite, Gabbro-Monzonite und Charnockite dieser Prozeß in einer Tiefe von über 17 km unterbrochen wird. Zonen mit verminderten Geschwindigkeiten sind auf gemittelten Zeichnungen nicht deutlich ersichtlich, während sie für einzelne Proben ermittelt werden (Abb. 5). Auch auf die Stabilität der Differenzierung der Gesteine nach den mittleren Geschwindigkeiten, die in einer Tiefe von $5 - 6$ km beginnen und bis 20 km reichen (Abb. 6), muß aufmerksam gemacht werden.

Die Ergebnisse unserer Experimente wurden den Werten von D. HUGHES und C. MAURETTE [16] gegenübergestellt. Die von uns für den Vergleich ausgewählten Proben sind nach der petrographischen Beschreibung den Gesteinen analog, die von den amerikanischen Wissenschaftlern untersucht worden sind [16]. Obwohl die Methodik für die Durchführung der Versuche unterschiedlich war, zeigten die Resultate doch eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Für die untersuchten Gesteine verlaufen die Kurven von V_p in relativ geringen Tiefen durch ein Maximum (für Granite etwa in einem Tiefenbereich von 5 bis 10 km, für die Hauptgesteine in einem Bereich von 5 bis 15 km).

Untersucht man die Veränderungen der physikalischen Eigenschaften von Materialien aus unterschiedlich tiefen Bereichen der Erdkruste, so ist es sehr wichtig, daß unter Laboratoriumsbedingungen nicht nur entsprechende Drücke und Temperaturen hergestellt werden, sondern daß auch die gleichzeitige Einwirkung von P und T auf die Gesteinsproben gewährleistet ist. Auf diese Weise werden experimentelle P - T -Bedingungen modelliert, die einer bestimmten Tiefenzone einer konkreten geologischen Region entsprechen.

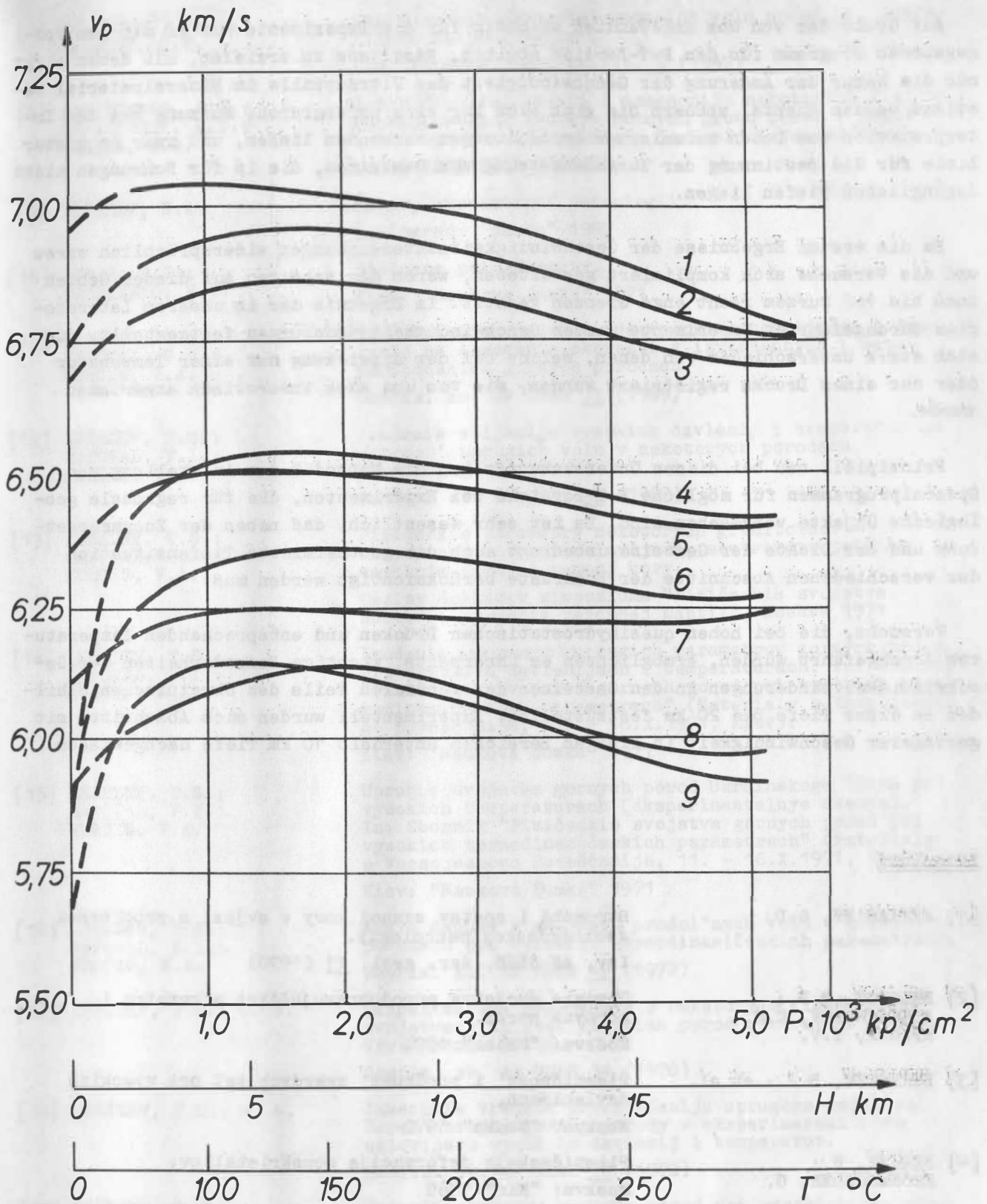


Abb. 6. Verlauf der mittleren Geschwindigkeiten $V_P = f(P, T) = f(H)$ für verschiedene Gesteine der zentralen Gebiete des Ukrainischen Schildes

1 - Labradorite, 2 - Gabbro-Amphibolite, 3 - Gabbro-Norite, 4 - Rapakiwi-Granite, 5 - Charnockite, 6 - Granite, 7 - Gabbro-Monzonite, 8 - Migmatite, 9 - Gneise

Auf Grund der von uns angewandten Methodik für die Experimente war es mit dem vorgegebenen Programm für den P-T-Bereich möglich, Resultate zu erzielen, mit denen nicht nur die Natur der Änderung der Geschwindigkeit des Ultraschalls am Mineralmaterial bestimmt werden konnte, sondern die sich auch für eine umfangreiche Nutzung bei der Interpretation von Daten seismischer Beobachtungen verwenden ließen, und zwar in erster Linie für die Bestimmung der Zusammensetzung von Gesteinen, die in für Bohrungen nicht zugänglichen Tiefen liegen.

Da die ersten Ergebnisse der Geschwindigkeitsuntersuchungen widersprüchlich waren und die Versuche sich kompliziert gestalteten, waren den Arbeiten auf diesem Gebiet noch bis vor kurzem recht enge Grenzen gesetzt. Im Ergebnis der in unserem Laboratorium durchgeführten Experimente wurden Geschwindigkeitsänderungen festgestellt, die sich stark unterschieden von denen, welche bei der Einwirkung nur einer Temperatur oder nur eines Drucks registriert wurden, wie von uns auch theoretisch angenommen wurde.

Prinzipiell neu bei diesen Untersuchungen ist die Methodik der Aufstellung von Spezialprogrammen für mögliche P-T-Bereiche bei Experimenten, die für regionale geologische Objekte vorgesehen sind. Es ist sehr wesentlich, daß neben der Zusammensetzung und der Dichte der Gesteine unbedingt auch die geothermische Tiefensituation der verschiedenen Abschnitte der Erdkruste berücksichtigt werden muß.

Versuche, die bei hohen quasihydrostatischen Drücken und entsprechenden Temperaturen durchgeführt wurden, ermöglichten es ihrerseits, wichtige Besonderheiten der Geschwindigkeitsänderungen in den Gesteinen des zentralen Teils des Ukrainischen Schildes in einer Tiefe bis 20 km festzustellen. Experimentell wurden auch Abschnitte mit geringerer Geschwindigkeit in einigen Bereichen unterhalb 10 km Tiefe nachgewiesen.

Literatur

- [1] AFANAS'EV, G.D. Stroenie i sostav zemnoj kory v svjazi s problemami geologičeskoj petrologii. Izv. AN SSSR, ser. geol. 11 (1970)
- [2] BELIKOV, B.P.;
ALEKSANDROV, K.S.;
RYŽOVA, T.V. Uprugie svojstva porodobrazujuščich mineralov i gornych porod. Moskva: "Nauka" 1970
- [3] BERESNEV, B.I.; et al. Plastičnost' i pročnost' tverdych tel pri vysokich davlenijach. Moskva: "Nauka" 1970
- [4] BERNER, R.;
KRONMÜLLER, G. Plastičeskaja deformacija monokristallov. Moskva: "Mir" 1969
- [5] VOLAROVİČ, M.P. Issledovanie fizičeskich svojstv gornych porod pri vysokich davlenijach i temperaturach. Geofiz. sb. AN SSSR 9 (II) (1964)
- [6] VOLAROVİČ, M.P.;
BAJUK, E.I. Vlijanie vsestoronnego davlenija do 4000 kg/cm² na uprugie svojstva obrazcov gornych porod. Izv. AN SSSR 135 (1961)

- [7] VOLAROVIČ, M.P.;
BALAŠOV, D.V. Issledovanie skorostej uprugich voln porod pri davlenijach do 5000 kg/cm².
Izv. AN SSSR, ser. geofiz. 3 (1957)
- [8] DAVYDČENKO, A.G.;
ZVJAGINCEV, L.I.;
SANINA, E.A. Ostatočnye deformacii i izmenenija nekotorych fiziko-mechaničeskich svojstv gornych proto porod v rezul'tate vozdejstvija vysokich davlenij i temperatur.
Trudy VNIISIMS 13 (1970)
- [9] ELISEEV, N.A. Osnovy strukturnoj petrologii.
Leningrad: "Nauka" 1967
- [10] KUTAS, R.I.;
GORDIENKO, V.V. Teplovoe pole Ukrainy.
Kiev: "Naukova Dumka" 1971
- [11] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Issledovanie vozdejstvija vysokich temperatur i davlenij na izmenenie skorosti v izveržennyh i metamorfičeskich gornych porodach.
Geofiz. sb. AN USSR 31 (1969)
- [12] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Izučenie vlijanija vysokich davlenij i temperatur na skorost' uprugich voln v nekotorych porodach Ukrainського Ščita.
Geofiz. sb. AN USSR 32 (1969)
- [13] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Fizičeskie parametry nekotorych granitoidov v eksperimental'nyh uslovijach, sootvetstvujuščich verchnim častjam zemnoj kory.
Tezisy dokladov simpoziuma "Fizičeskie svojstva, sostav i stroenie verchnej mantii", Moskva 1971
- [14] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Izučenie nekotorych uprugich parametrov gornych porod pri vysokich davlenijach i temperaturach. In: Sbornik "Fizičeskie svojstva gornych porod pri vysokich termodinamičeskich parametrah" (Materialy s Vsesojuznogo Soveščanija, 11. - 16.X.1971, Kiev).
Kiev: "Naukova Dumka" 1971
- [15] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Uprugie svojstva gornych porod Ukrainського Ščita pri vysokich temperaturach (eksperimentalnye dannye). In: Sbornik "Fizičeskie svojstva gornych porod pri vysokich termodinamičeskich parametrah" (Materialy s Vsesojuznogo Soveščanija, 11. - 16.X.1971, Kiev).
Kiev: "Naukova Dumka" 1971
- [16] LEBEDEV, T.S.;
ŠAPOVAL, V.I.;
KORČIN, V.A. Novye dannye o skorosti prodol'nyh voln v gornych porodach pri vysokich termodinamičeskich parametrah.
Geofiz. sb. AN USSR 49 (1972)
- [17] LEBEDEV, T.S.; u. a. Eksperimental'nye dannye o nekotorych fizičeskich svojstvach kristaličeskich porod central'noj časti Ukrainського Ščita.
Geofiz. sb. AN USSR 34 (1970)
- [18] LEBEDEV, T.S.; u. a. Izmerenie vremeni prochoždenija uprugogo impul'sa čerez obrazcy gornoj porody v eksperimental'nyh uslovijach vysokich davlenij i temperatur.
Geofiz. sb. AN USSR 36 (1970)
- [19] LEBEDEV, T.S.; u. a. Uprugie svojstva gornych porod pri vysokich davlenijach.
Kiev: "Naukova Dumka" 1972
- [20] RABINVIČ, M.CH. Pročnost', temperatura, vremja.
Moskva: "Nauka" 1968

- [21] ŠAPOVAL, V.I.; KORCIN, V.A. Laboratornaja ustanovka dlja izmerenija skorosti uprugich voln v obrazcch gornych porod pri vysokich davlenijach i temperaturach. Geofiz. sb. AN USSR 21 (1967)
- [22] SMAŽEVSKAJA, E.G.; FEL'DMAN, N.B. Pieoelektričeskaja keramika. Moskva: Sovetskoe Radio 1971
- [23] STACHOVSKAJA, Z.I. Izmenenie uprugich parametrov pri vysokich davlenijach v tverdyh materialach, obladajuščich poristost'ju i mikrotrescinovatost'ju. In: Sbornik "Tektonofizika i mehaničeskie svojstva gornych porod", S. 188-191. Moskva: "Nauka"
- [24] STACHOVSKAJA, Z.I. Izmenenie uprugich parametrov gornych porod v zavisimosti ot trechosnogo naprjažennogo sostojanija (rassčitano na modeli). Trudy Instituta Fiziki Zemli AN SSSR 37 (204) (1966), S. 37-45
- [25] ... Mineralogičeskaja termometrija i barometrija II. Moskva: "Nauka" 1968

[Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page]

Beiträge zum Hochdruckverhalten von Chalkogeniden

von

H. VOLLSTÄDT, R. HEINRICH (Potsdam)
und V.A. DUBROVSKIJ (Moskau)

Für die stoffliche Zusammensetzung des tieferen Erdinnern (unterer Mantel und Kern) existieren zur Zeit die verschiedensten Vorstellungen [4, 7, 8]. Es soll im vorliegenden Beitrag versucht werden, Argumente für die eine oder andere Hypothese zu sammeln und dazu einige eigene Betrachtungen und experimentelle Ergebnisse mitzuteilen.

Bei der Diskussion der stofflichen Zusammenhänge im Erdinnern ist man neben theoretischen Untersuchungen auf Laborexperimente angewiesen. Hier wiederum sind derzeit - von wenigen Einzelergebnissen aus Schockwellenversuchen abgesehen - zur Erzeugung der extremen thermodynamischen Parameter Extrapolationen notwendig. Diese Annäherungen über einen so großen Druck-Temperatur-Bereich sind ohnehin schon zweifelhaft und werden bei vorhandenen Phasenübergängen aussagelos. Die Erzeugung von zuverlässigen Labordaten ist jedoch für die Präzisierung von materialspezifischen Zustandsgleichungen unabdingbar.

Als gangbare Auswege bieten sich an:

1. Vervollkommnung der Technologie zur Erzeugung höherer statischer Drücke bzw. Schaffung neuer Methoden zur Erzeugung extrem hoher Drücke mit den entsprechenden Meßmöglichkeiten für mechanische und Leitfähigkeitsparameter. Das bedeutet zugleich eine entsprechende Stoffauswahl für diese extremen Bedingungen.
2. Auf der anderen Seite bietet sich eine streng physikalisch-chemische Betrachtungsweise von Stoffzusammenhängen in solcher Weise an, daß sich daraus berechnete Extrapolationen und Analogien herleiten lassen. Dabei soll von Einzelverbindungen zu logisch zusammenhängenden Stoffsystemen übergegangen werden, mittels deren man durch eine komplexe Betrachtungsweise zu qualitativ neuen Ergebnissen zu gelangen hofft.

Vergleichende Betrachtungen zur bekannten Elementverteilung und den Elementhäufigkeiten in den verschiedenen Sphären zeigen, daß 99,99 % des Gesamtgewichtes von Erdkruste, Erdmantel, Wasser- und Lufthülle von lediglich 40 Elementen ausgefüllt werden. Daher scheint es sinnvoll zu sein, vorerst die Stoffauswahl innerhalb dieser Gruppe zu treffen. Die 21 häufigsten Elemente, die etwa 99 Gewichts-% ausmachen, sind Elemente der Ordnungszahlen 11 bis 32 mit den Elementen 8 und 40. Es tritt keine sichtbare Häufung in den Gruppen, sondern in den Perioden des Systems hervor. Auf die Dichte der Elemente unter Normalbedingungen bezogen heißt das: Neben den Hauptgruppenelementen der dritten und vierten Periode mit Dichten zwischen $0,86 \text{ g/cm}^3$ und $2,70 \text{ g/cm}^3$ findet man die Übergangselemente mit Dichten zwischen $4,51$ und $8,96 \text{ g/cm}^3$.

Da immer wieder das Problem der stofflichen Zusammensetzung der tieferen Erdschichten im Raume steht, erwachsen die Fragen: Sind die bisherigen Vorstellungen über die tiefenabhängige Elementverteilung in unserem Planeten begründet, und sind diese Be-

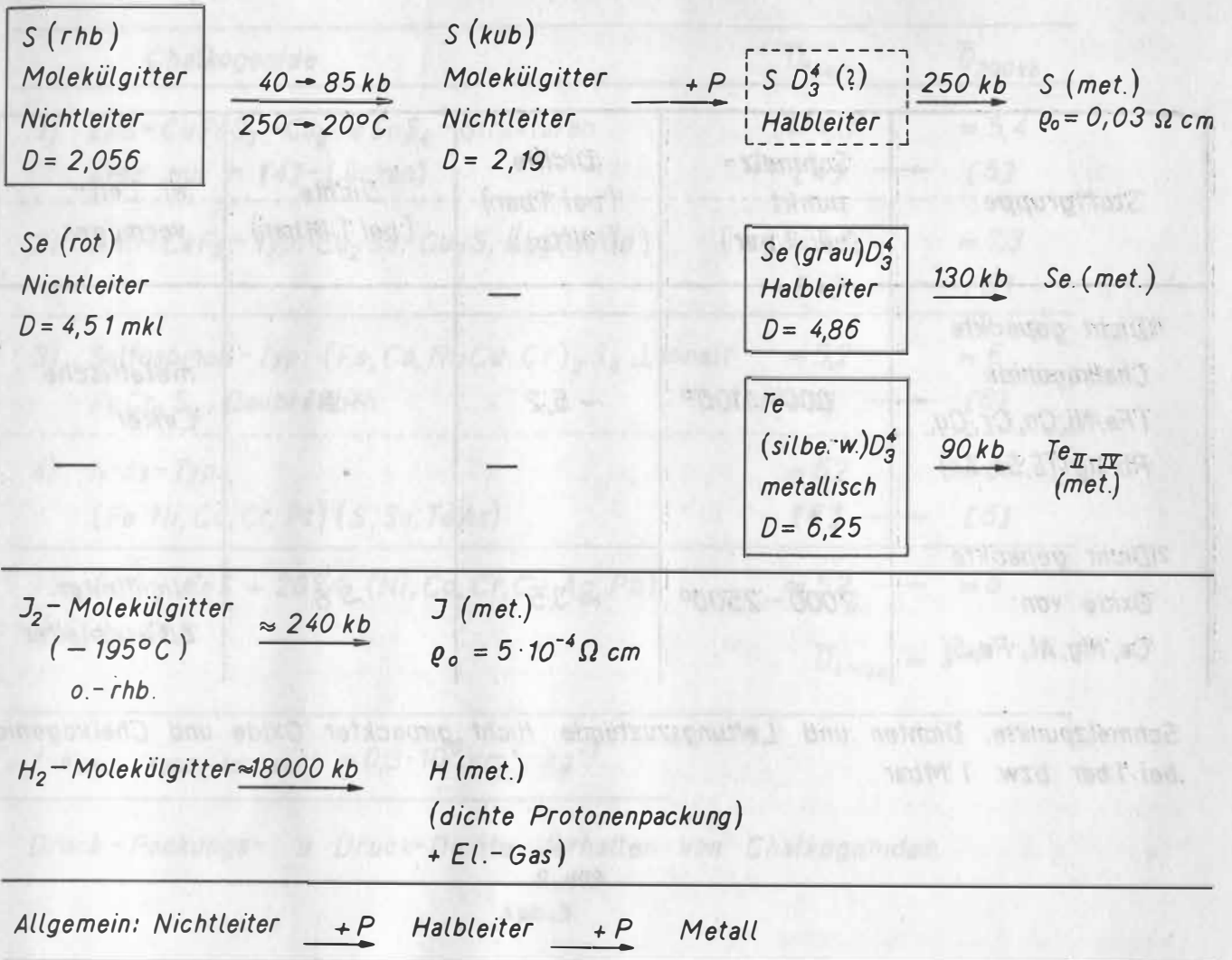
gründungen theoretisch abgesichert? Kann man aus Schwere- und Dichtemessungen sowie aus Leitfähigkeits- und magnetischen Messungen auf das Vorhandensein von Elementen schließen, wie wir sie unter Normalbedingungen vorfinden und kennen? Ist nicht ein „Druckverschiebungssatz“ möglich, nach dem ein Element des Periodensystems der Elemente bei steigendem Druck allmählich die Eigenschaften der neben bzw. unter ihm im Periodensystem stehenden Elemente anzunehmen vermag? Haben wir es in der Tiefenmaterie nicht etwa auch mit druckkomprimierten, leichteren Elementen bzw. deren Verbindungen zu tun und vermuten schwerere?

Wir haben uns entschlossen, eine Gruppe von Verbindungen auszuwählen, deren Existenz im Erdinnern möglich ist und die auf Grund des Homologieprinzips Möglichkeiten der Extrapolation bietet: Es sind Verbindungen der Elemente der 6. Hauptgruppe mit den 3d-Übergangsmetallen. Nach den Ergebnissen von NEUHAUS [5] beobachtet man eine systematische Änderung der Koordinationszahl eines bestimmten Elementes oder einer Verbindung in Abhängigkeit vom Druck. Das führt bei extrem hohen Drücken bis zur Identitätsänderung des betreffenden Elementes. Man kann daraus für die Homologiebetrachtungsweise ableiten, daß sich mit steigendem Druck der Struktur- und Valenzzustand in ähnlicher Weise ändert, wie das unter normalen Bedingungen von den homologen Reihen des Periodensystems der Elemente bekannt ist. Abb. 1 zeigt für einen Teil der genannten Elemente die druckbedingten Struktur- und Leitfähigkeitsverhältnisse. In Abb. 2 sind einige geochemisch-geophysikalisch wichtige Chalkogenidtypen mit idealen oder mäßig deformierten kubisch- oder hexagonal-dichten S-Se-As-Packungen dargestellt, bei denen die Metalle in (4)- oder (6)- oder (4+6)-Lücken sitzen. In ihnen wird der Hauptteil des Raumes im Gitter durch die relativ großen Anionen besetzt. Die Packungsdichte dieser Strukturen hängt somit in erster Linie von der Anionenordnung und deren gegenseitigen Abständen ab. Die Wirkung hoher Drücke erzwingt die Annäherung der Chalkogenid-Ionen und damit eine dichteste Anionenpackung. Für die Kationen verbleiben somit als energetisch günstigste Positionen die Oktaederlücken, die bei einer solchen Anionenordnung der maximalen Koordinationszahl 6 entsprechen.

Abb. 3 gibt einen Überblick über die Dichten und Koordinationszahlen der Chalkogenid- und der Oxidstrukturen unter Normalbedingungen ($P = 1$ bar, $T = 20$ °C) sowie die Koordinationszahlen und Dichten bei 200 kbar, die über Kompressibilitätsdaten ermittelt wurden.

Kehren wir zu den eingangs formulierten verschiedenen Meinungen zum stofflichen Aufbau des Erdinnern zurück, so lassen sich für die eine Variante - Schwefel als leichteres Element im Erdkern bzw. im unteren Erdmantel - folgende Argumente vertreten:

1. Schwefel ist in der Erdkruste und im oberen Erdmantel verhältnismäßig wenig vorhanden [3]. Dafür könnte man drei Ursachen angeben:
 - a) Schwefel war infolge einer präterrestrischen Fraktionierung nie in einem signifikanten Gehalt anwesend. Andere flüchtige Elemente in Meteoriten zeigen diese Erscheinung nicht, und es ist für Schwefel in verschiedenen Meteoriten auch keine Fraktionierung zu beobachten, so daß man das auch in diesem Fall auf die Erde übertragen könnte.
 - b) RINGWOOD [9] deutet ein generelles Fehlen von Schwefel mit einem möglicherweise hohen Temperaturfeld bei der Erdbildung. Sollte das zutreffen, müßten jedoch auch die übrigen flüchtigen Elemente fehlen.



Druck - Valenzübergänge: Nichtleiter \rightarrow Halbleiter \rightarrow Metall

Abb. 1

Stoffgruppe	Schmelzpunkt (bei 1 bar)	Dichte (bei 1 bar) (Mittel)	Dichte (bei 1 Mbar)	el. Leitvermögen
1) Dicht gepackte Chalkogenide (Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Pb, Ag) (S, Se, As)	800–1100°	~ 5,2	~ 9	metallische Leiter
2) Dicht gepackte Oxide von: Ca, Mg, Al, Fe, Si	2000–2500°	~ 3,5	~ 6	Nichtleiter bis Halbleiter

Schmelzpunkte, Dichten und Leitungszustände dicht gepackter Oxide und Chalkogenide bei 1 bar bzw. 1 Mbar

Abb. 2

Chalkogenide	$\bar{D}_{1\text{bar}}$	$\bar{D}_{200\text{kb}}$
1) $\text{ZnS-CuFeS}_2\text{-Cu}_2\text{FeSnS}_4$ - Strukturen (Me nur in [4]-Lücken)	$\approx 4,3$ [4]	$\approx 5,4$ [6]
2) Anti- CaF_2 -Typ: $\text{Cu}_2\text{Se}, \text{Cu}_2\text{S}, \text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$	$\approx 5,8$ [4]	$\approx 7,3$ [6]
3) Sulfospinell-Typ: $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Cr})_3\text{S}_4$, Linneit FeCr_2S_4 , Daubr�elith	$\approx 5,2$ [6+4]	≈ 6 [6]
4) NiAs-Typ: (Fe, Ni, Co, Cr, Pt) (S, Se, TeAs):	$\approx 5,2$ [6]	≈ 6 [6]
Für 80% FeS + 20% (Ni, Co, Cr, Cu, Ag, Pb) (S, Se, As):	$\approx 5,2$	≈ 6 $\bar{D}_{1\text{Mbar}} \approx 9^+)$

$$^+) k_{\text{Chalk.}} (300-1000 \text{ kb}) = 0,3 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$$

Druck-Packungs- u. Druck-Dichte-Verhalten von Chalkogeniden

Abb.3

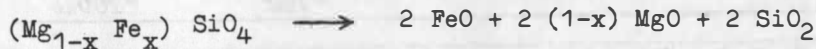
c) Es liegt also nahe, daß sich bei der Erdabk hlung der Kern als eine schwefelreiche Eisenschmelze absetzte. Man könnte dann die anfängliche Schmelzzusammensetzung der Erde durch das ternäre Eutektikum Fe-O-S darstellen.

- Die geforderten Dichteverhältnisse im Erdinnern würden durch einen entsprechenden Schwefelgehalt annähernd befriedigt.
- Die verschiedenen möglichen Verbindungen zwischen Eisen und Schwefel lassen auch unter den im Erdinnern zu erwartenden p-T-Bedingungen die geforderten Leitfähigkeiten zu.

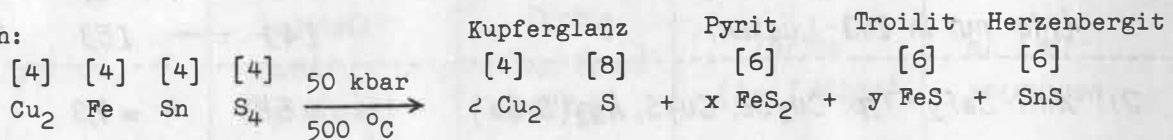
Für die Zusammensetzung von Eisen und Schwefel kommen die folgenden Vorstellungen in Frage:

- FeS neben Fe/Ni: Dafür spricht z. B. das Leitfähigkeitsverhalten. Um dieses in der genannten Beziehung festzustellen, untersuchen wir gegenwärtig FeS in den verschiedensten Kombinationen: Pyrrhotin und Troilit (synthetisch und natürlich) sowie die entsprechenden homologen Verbindungen. Dagegen dürfte wahrscheinlich die Druckstabilität sprechen. - In Übereinstimmung mit dem beobachteten Druckzerfall der Silikate zeigen auch einige Chalkogenide ein recht ähnliches Druckverhalten, wie der Druckzerfall von Stannin und Chalkopyrit zeigt [6]:

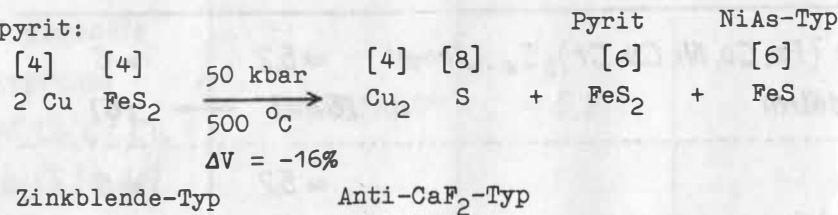
Olivin:



Stannin:



Chalkopyrit:



Für die Abschätzung des Zerfallsdruckes kann man die folgende grobe Übersichtsrechnung durchführen:



Molvolumen

2 x 18,2	7,09	23,94	
36,4		31,03	

$$\Delta V = 36,4 - 31,03 = 5,37$$

Aus der Energieabschätzung

$$\Delta E = p \Delta V = p \cdot 5,37 \times 1,66 \times 10^{-24} \text{ erg}$$

ergibt sich der Zerfallsdruck zu

$$p = q \cdot 10^{-24} \text{ erg}$$

und nach Umrechnung ein Wert von ~ 180 kbar. Das würde bedeuten, daß FeS selbständig in den tieferen Schichten nicht existent ist.

Andererseits ist z. B. vom FeS bekannt, daß es im Schmelzfluß in jedem Verhältnis mischbar ist, also im Sinne einer eutektischen Phase Fe-FeS existiert. Das Eutektikum würde bei ca. 1000 °C liegen; seine Druckabhängigkeit - die bis 30 kbar bestimmt wurde - ist gering. Das würde wiederum die oben formulierte Möglichkeit des Absinkens einer Fe-FeS-Schmelze unterstützen, da sie als erste gebildet wird und von hoher Dichte und niedriger Viskosität ist.

Interessant für diese Interpretation ist schließlich ein Vergleich der Modellzusammensetzung der Erde mit verschiedenen Meteorittypen: In keinem Falle ist eine Ähnlichkeit bemerkbar.

2. Als weitere Variante für die stoffliche Zusammensetzung des Erdinnern bietet sich an: Aus dem druckbedingten Olivinzerfall im Erdmantel ergibt sich ein ausreichender Gehalt an FeO in den tieferen Schichten. Aus dem durch Schockwellenversuche berechneten seismischen Parameter Φ von Fe₃O₄ kann man einen für FeO unter Kernverhältnissen günstigen Wert ableiten. Eine Mischung aus Fe und FeO ergibt ebenfalls einen den Verhältnissen im Erdinnern entsprechenden Φ -Wert. Das Fe/FeO-Verhältnis ist dabei abhängig von

der Dichte des FeO unter den Bedingungen des Erdkerns; d. h., je höher die Dichte von FeO, desto höher sein Anteil.

Die Leitfähigkeit unter extremem Druck ist gegenüber den Chalkogeniden niedriger, es werden wohl höchstens Halbleitereigenschaften erreicht. Andererseits teilt KAWAI [2] Druckergebnisse an A_2B_3 -Oxiden mit, die bei 1 - 2 Mbar fast metallische Eigenschaften zeigten (Übergang in das Perowskitgitter).

Für die Dichte des Erdkerns ergibt sich aus verschiedenen Betrachtungen ca. 10 g/cm^3 . Aus der Zustandsgleichung für MgO läßt sich auch die Dichte von FeO bei ca. 1,5 Mbar ableiten, und es resultiert für eine Zusammensetzung von Fe : FeO wie 35 : 65 eine Dichte von $\approx 9,5 \text{ g/cm}^3$.

Von DUBROVSKIJ [1] wurde - und das steht in Analogie zu der Feststellung, daß ein Fe-Überschuß in Chalkogeniden möglich ist - die Existenz hypothetischer Verbindungen der Zusammensetzung Fe_2O und Fe_3O ermittelt. Die Kristallstruktur von Fe_3O entspricht der NaCl-Struktur mit je einem Fe-Kation mehr im Zentrum jedes Würfels, d. h. in den tetraedrischen Lücken zwischen 4 Sauerstoff-Ionen. Die Elementarzelle besteht dann aus 8 Würfeln, Sauerstoff ist von 8 Fe umgeben. - Diese hypothetischen Substanzen könnten für den inneren Erdkern in Frage kommen.

Aus den oben diskutierten Modellen ergeben sich noch eine Reihe offener Fragen und die Notwendigkeit weiterer experimenteller Untersuchungen. Offen bleibt für die FeO-Variante der Schwefelgehalt im Erdinnern. Vielleicht ist eine Kombination des ternären Systems Fe-O-S möglich. Über experimentelle Studien zur Existenz von Fe_3S und ähnlichen Substanzen sollten weitere theoretische Betrachtungen diesem Problem gewidmet werden.

Literatur

- [1] DUBROVSKIJ, V.A.; PANKOV, V.L. Fiz. Zemli 7 (1972), S. 81-84
- [2] KAWAI, K. Phys. Lett. 36 A (1971), S. 54-55
- [3] LEWIS, I.S. Earth and planet. Sci. Lett. 11 (1971), S. 130-134
- [4] MACDONALD, G.I.F.; KNOPOFF, L. Geophys. J. roy. astron. Soc. 1 (1958), S. 284 ff.
- [5] NEUHAUS, A. Geol. Rdsch. 57 (1968), S. 972-1001
- [6] NEUHAUS, A.; HEIDE, H.; STEFFEN, R. Festschrift für Leo Brandt. Köln: Westdeutscher Verlag 1968
- [7] RAMAMURTHY, V.; HALL, H.T. Phys. Earth and planet. Interiors 2 (1970), S. 276-282
- [8] RINGWOOD, A.E. Geochim. et cosmochim. Acta 15 (1959), S. 257 ff.
- [9] RINGWOOD, A.E. Geochim. et cosmochim. Acta 30 (1966), S. 41 ff.

Apparatus for Investigating the Elastic Anisotropy on Spherical Rock Samples at High Pressure

by

Z. PROS and Z. PODROUŽKOVÁ (Prague)

1. Introduction

For the purposes of seismic investigation into the Earth's crust and upper mantle it is necessary to know the behaviour of the elastic properties of rocks under the corresponding pressure and temperature conditions.

Most of the rocks investigated up to now exhibited an anisotropy of elastic wave velocity at normal atmospheric pressure and normal temperature due to their inner structure [3, 4].

In the present paper a special high pressure apparatus, developed in the Geophysical Institute in Prague, for elastic P-wave anisotropy investigation at high hydrostatic pressure up to 4 kbar is described.

This device, connected with a new method of measurement, enables the expected changes of elastic anisotropy due to the increase of hydrostatic pressure to be determined.

2. Principle of the high pressure apparatus

A spherical sample 50 mm in diameter, grinded with an accuracy of ± 0.02 mm, is fixed in a special holder, allowing measurements in all directions under high pressure. The velocity of an elastic wave is measured by means of an ultrasonic apparatus using the pulse transmission method. The liquid pressure system is used. In actual pressure generation oil is compressed in two stages: up to 700 atm and intensified up to 4000 atm by a hydraulic amplifier. The apparatus consists essentially of three main parts: 1. high pressure equipment, 2. measuring head, 3. electronic device for measuring the velocity of ultrasonic P-waves.

3. Design and construction of the apparatus

3.1. High pressure equipment

Experiments are to be carried out at a fluid pressure in a high pressure container designed as a thick walled cylinder of inner diameter 81 mm, outer diameter 232 mm (inner volume 794 cm^3). The container is made of tool steel, hardened to ROCKWELL hardness 50. The material is of nominal composition: 5 % chromium, 1.3 % molybdenum, 0.35 % manganese. The container may be opened. It has a threaded closure on the top-

end and inlet fitting at the bottom. The closure is made pressure-tight by a rubber O-ring seal. Pure mineral low-viscosity oil - benzine JO - was used as a pressure-transmitting medium.

The pressure intensifying machinery consists of a commercial Diesel pump unit, giving a pressure up to 700 atm, and a high pressure intensifier giving a pressure up to 4000 atm. The multiplying factor is 6.25. The stroke volume of the intensifier 250 cm^3 is sufficient to supply compressed oil into the container in one stroke.

For checking the piston position of the intensifier a potentiometer is installed, coupled mechanically to the low pressure piston of the intensifier and electrically to an indicator on a control board. If long-time measurements are needed, the pressure inside the container can be maintained by a hand pump, which supplies compressed oil into the low pressure part of the intensifier. The high pressure tubing of inner diameter 1 mm, outer diameter 6 mm is made of stainless steel.

For pressure measurement three kinds of independent pressure gauges are used: a BOURDON-type gauge with the range up to 1600 atm for the low pressure measurement and two gauges for high pressure measurements.

Inside the container, fixed to the closure, a manganin gauge is situated. Insulated manganin wire (0,07 mm in diameter) of 100 ohms resistance is wound on a polyamid coil. Electrical leads are taken out of the container by the help of a slotted steel insert. Insulated leads are fixed in slots with epoxy resin. A strain-gauge type pressure indicator is placed on the body of a high pressure outlet valve. Thermally compensated wire strain-gauges are bonded on the pressure detecting cylinder. Two active arms of a full bridge are applied circumferentially on the exterior surface of the cylinder in the place where the inner pressure acts and two compensative arms are on the part without the pressure action.

Both manganin gauge and strain-gauge indicator are connected to a commercial measuring bridge - static HOTTINGER strainmeter, gauge output signal there amplified and supplied to sensitive indicators.

3.2. Measuring head (Figs. 2 and 3) see in the Appendix, p. 76)

The sphere sample is fixed in a holding assembly and it can be rotated round a vertical axis in a full circle. The speed of rotation is 1 rpm. Piezoelectric transducers being in a tight contact to the sphere, fixed in a movable holder of the same assembly, can rotate round the sphere in the range of 150 degrees (± 75 degrees from horizontal plane). The speed of rotation is 0,227 rpm. Both rotation of the sphere and rotation of transducers are independent, made step by step or continuously. The range of steps is controlled (by a control unit) and can be varied. The nominal range is 15 degrees. - This holding assembly is fixed to a closure on its pressure side.

Conical steel terminals, lapped in ceramic insulators and placed in conic holes in the closure, help to take electrical ultrasonic leads out of the pressure medium.

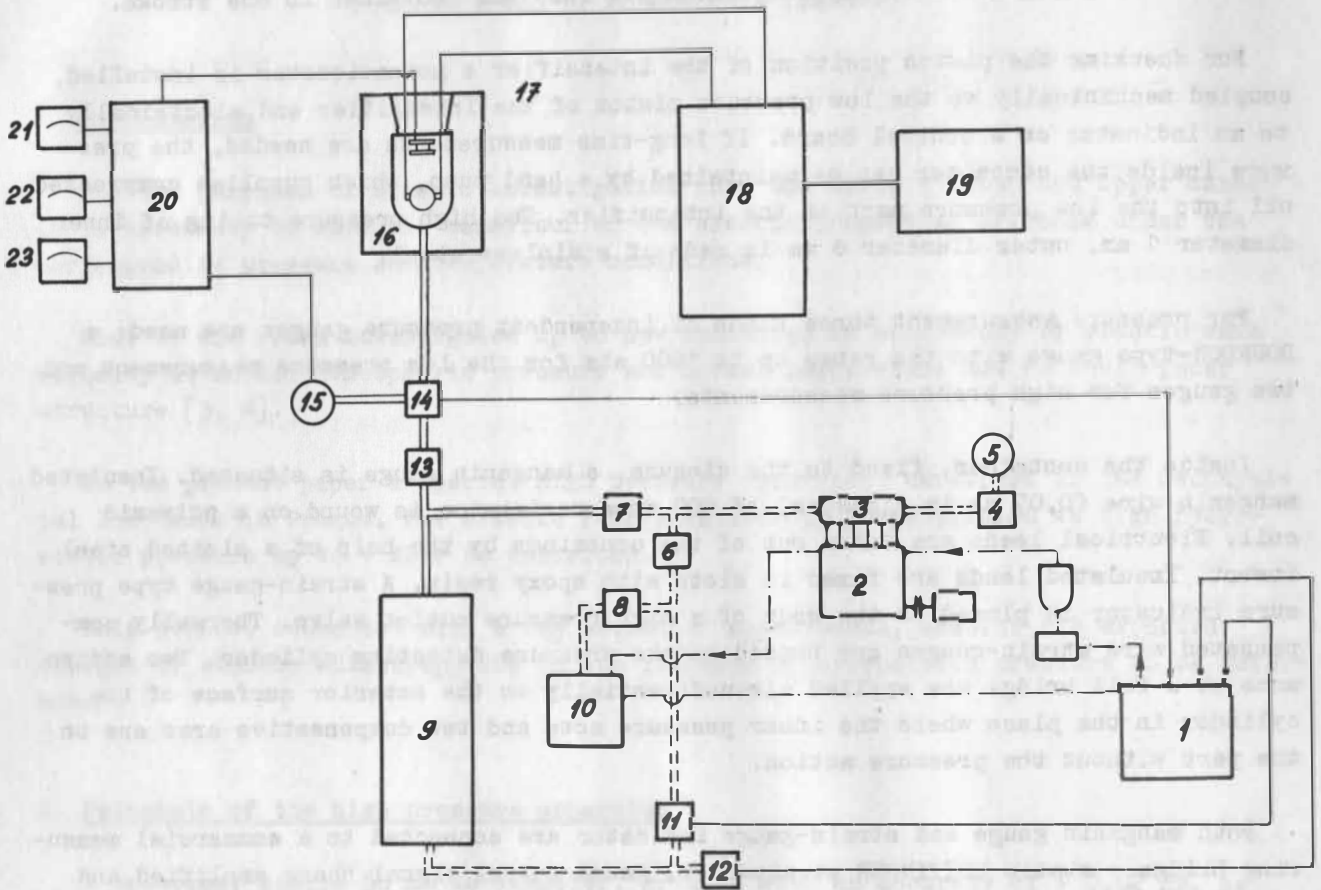


Fig. 1. Block diagram of the apparatus

1: oil tank, 2: Diesel pump, 3: compensatory tube, 4: gauge check valve, 5: BOURDON-type gauge, 6, 7: inlet valves for intensifier filling, 8: inlet valve for hand pump filling, 9: intensifier, 10: hand pump, 11: safety valve, 12: low pressure outlet valve, 13: non-return check valve, 14: high pressure outlet valve, 15: strain gauge type manometer, 16: high pressure container and measuring head, 17: manganin gauge, 18: ultrasonic apparatus, 19: plotter, 20: bridge static strainmeter, 21, 22, 23: high pressure and temperature indicators

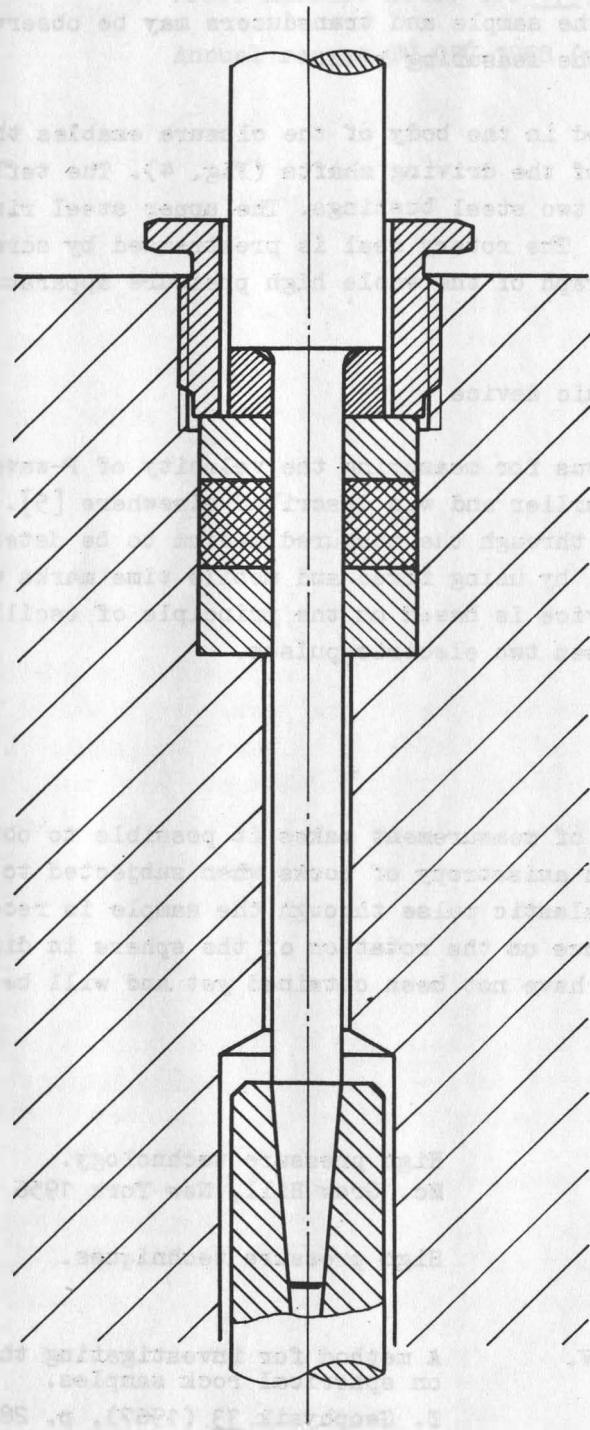


Fig. 4. Rotary seal of the driving shaft

On the top of the closure, e. g. on its atmospheric pressure side, the driving units are mounted. Both driving units are similar and they consist of electric motors (3000 rpm, 5 W) and gearboxes of gearing ratio 1000. Individual gearings for each driving shaft for both sample and transducer motion enable the required speeds of rotation to be reached.

Any displacement of the sample and transducers may be observed on disc-indicators situated on the top of the measuring head.

The rotary seal placed in the body of the closure enables the rotational motion and pressure tightness of the driving shafts (Fig. 4). The teflon packing around the shaft is placed between two steel bushings. The upper steel ring prevents extrusion of the teflon seal ring. The rotary seal is prestressed by screwing the nut up. - Fig. 5 shows the photograph of the whole high pressure apparatus. (Appendix, p.77).

3.3. Electronic ultrasonic device

An electronic apparatus for measuring the velocity of P-waves was designed in the Geophysical Institute earlier and was described elsewhere [5]. It enables the travel times of elastic pulses through the measured medium to be determined in the range from 0 to 1000 microsec, by using fixed and mobile time marks with a resolution of ± 0.01 microsec. The device is based on the principle of oscillographic measurements of a time interval between two electric pulses.

4. Conclusions

The suggested system of measurement makes it possible to obtain a spatial representation of the elastic anisotropy of rocks when subjected to extreme conditions. The transit time of an elastic pulse through the sample is recorded by a modified X-Y recorder in dependence on the rotation of the sphere in different pressure ranges. Results of measurements have not been obtained yet and will be published later.

References

- [1] COMINGS, E.W. High pressure technology. Mc. Graw Hill, New York 1956
- [2] KORNDORF, B.A. High pressure techniques.
- [3] PROS, Z.; BABUŠKA, V. A method for investigating the elastic anisotropy on spherical rock samples. Z. Geophysik 33 (1967), p. 289-291
- [4] PROS, Z.; BABUŠKA, V. An apparatus for investigating the elastic anisotropy on spherical rock samples. Studia geophys. et geodaet. 12 (1968), p. 192-198, Suppl. 236 c, d

- [5] PROS, Z.; CHALUPA, J. An electronic apparatus for measuring the kinematic and dynamic properties of elastic waves on seismic models.
Studia geophys. et geodaet. 10 (1966), p. 333
- [6] PUGH, H.L.D.; GREEN, D. The effect of hydrostatic pressure on the plastic flow and fracture of metals.
Proc. Americ. Acad. Sc. 179, 12 (1964/65)
- [7] ... Annual report TÚ GFÚ 1968 (unpublished)

DURING THE PAST YEAR IN THE DEPARTMENT FOR HIGH PRESSURE AT THE GEOLOGICAL INSTITUTE OF THE HUNGARIAN ACADEMY OF SCIENCES DIFFERENT METHODS WERE DEVELOPED TO MEASURE THE VOLATILE PRESSURE RELEASED IN FUNCTION OF TEMPERATURE AND LOAD PRESSURE. THE DEVELOPMENT OF THESE MEASURING METHODS HAS BEEN NECESSARILY LINKED WITH A GREAT DIFFERENCE IN ORDER OF MAGNITUDE AND BETWEEN SOLID AND VOLATILE PRESSURE. FURTHER EXPERIMENTAL WORK WITH THIS PROBLEM (MITSCHING ET AL.) IS NOT YET FINISHED. HOWEVER, THE RESULTS OF THE MEASURING METHODS ARE PRESENTED IN THIS PAPER. AS A RESULT OF THE EXPERIMENTAL WORK IN THIS FIELD OF RESEARCH IT IS CONCLUDED THAT THE MEASUREMENT OF VOLATILE PRESSURE RELEASED DURING THE HIGH PRESSURE EXPERIMENT IS POSSIBLE BY THE MEASUREMENT OF THE CHANGE IN THE ELECTRIC RESISTANCE OF THE SAMPLE. IN THIS CASE THE MEASURING METHOD IS THE MOST ACCURATE AND THE MOST SENSITIVE. THE MEASUREMENT OF VOLATILE PRESSURE RELEASED DURING THE HIGH PRESSURE EXPERIMENT IS POSSIBLE BY THE MEASUREMENT OF THE CHANGE IN THE ELECTRIC RESISTANCE OF THE SAMPLE. IN THIS CASE THE MEASURING METHOD IS THE MOST ACCURATE AND THE MOST SENSITIVE. THE MEASUREMENT OF VOLATILE PRESSURE RELEASED DURING THE HIGH PRESSURE EXPERIMENT IS POSSIBLE BY THE MEASUREMENT OF THE CHANGE IN THE ELECTRIC RESISTANCE OF THE SAMPLE. IN THIS CASE THE MEASURING METHOD IS THE MOST ACCURATE AND THE MOST SENSITIVE.

Experimental Instruments for Measurement of Volatile Pressure Originating in
Function of Simultaneous Increase of Temperature and Load Pressure

by

L. PESTY, O. TOMSCHEY and E. TOMOR (Budapest)

During the past years in the Department for High Pressures of the Geochemical Research Laboratory of the Hungarian Academy of Sciences different methods were elaborated to measure the volatile pressure released in function of temperature and load pressure. The development of these measuring methods has been necessary since there is a great difference in order of magnitude and effect between load and volatile pressures. Foreign experts dealing with this problem (MIYASHIRO etc.) do not publish numerical values, they only mention the rising theoretical and methodological difficulties. According to MIYASHIRO „the application of the experimental results in case of natural rocks is limited by the ambiguousness of water pressure during the metamorphism”.

The results of the experiments performed as well as their utilization have been published (see references). In this short report the applied methods of the experimental techniques will be introduced.

The required temperature is produced by electric heating. The high-pressure bombs used in the experiments are heated in furnaces. The stabilization and registration of temperature is performed by using thermoelements put into the bores of the bombs. In most cases Pt-PtRh thermoelements were used. The temperature of the experimental space is stabilized by thermoregulators built in the heating circuit, or in certain cases controlling regulators were applied. The temporal distribution of temperature was registered by point writers. Experiments were done under different temperature ranging from 20 to 600 °C.

Load pressure was produced by SCHLATTNER's loading equipment, which operates as Roman scales but using a double transmission. The upper load pressure of this equipment is 20 kbar in case of 0.5 sq.cm loaded surface. In the bomb the pressure transmission is performed by a hard-metal piston which seems to be applicable up to 5.0 kbar.

Volatile pressure has been produced by the volatiles released from the sample as a result of temperature growth. The measurement of the latter has been performed by a manometer of BOURDON tube, which was jointed to the high-pressure bomb by a metal-made capillar.

The theoretical sketch of the high-pressure bomb can be seen in Fig. 1. In case of planning of the bomb the following facts should have been taken into consideration.

- In favour of optimal efficiency of load pressure the largest surface and smallest sample-height had to be applied and these had to be brought in harmony with the greatest load of the loading equipment. Consequently, in case of 5.0 kbar load pressure the sample of 2.7 sq.cm surface and of 4 to 5 mm height proved to be optimal.

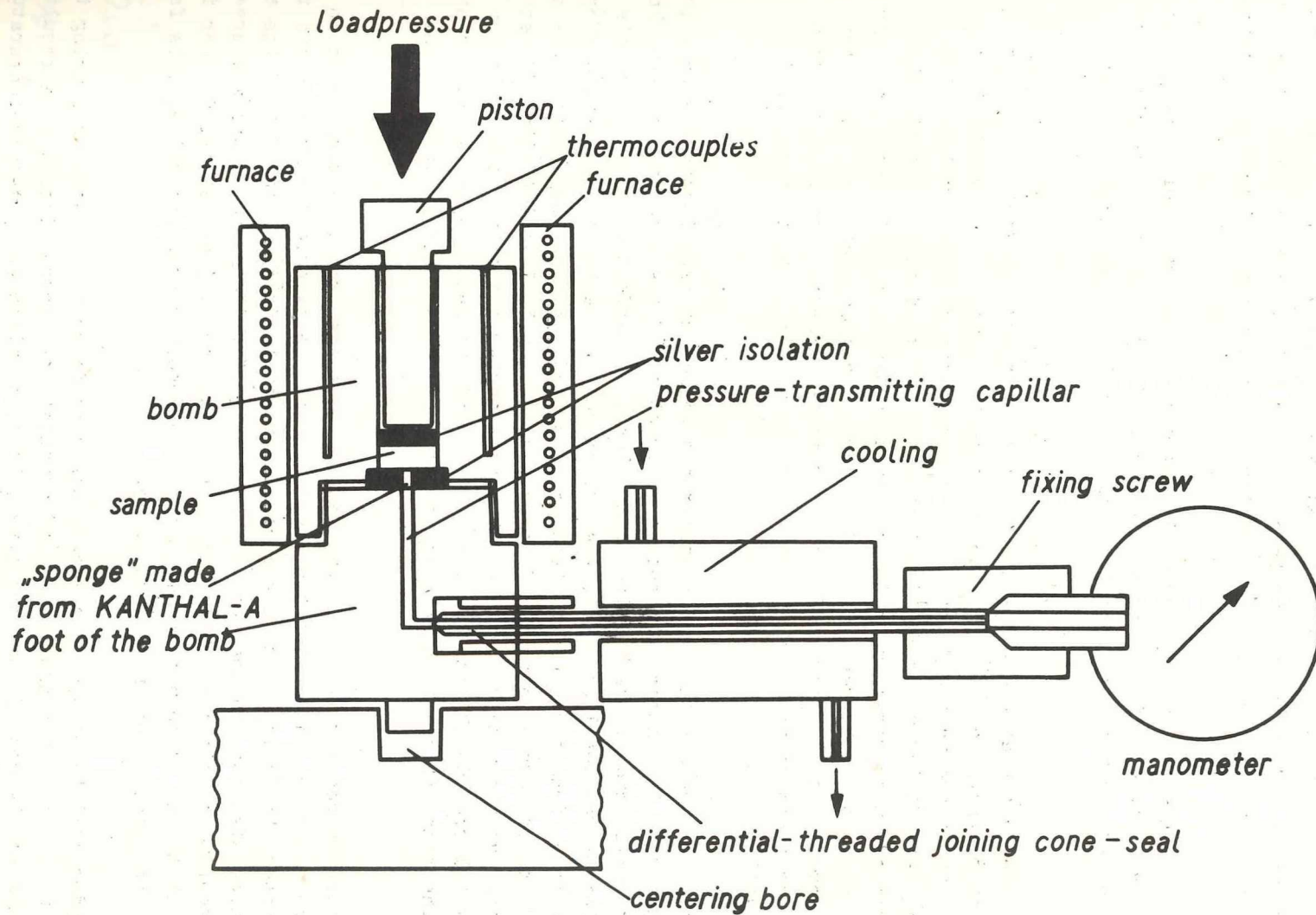


Fig. 1

2. The sealing of the system had to be ensured both towards the piston and towards the foot of the bomb. This problem was solved by silver isolation in lower pressure-temperature range (up to 400 °C and 1.0 kbar load pressure) and by red-copper isolation in case of higher p-t values. Before the experiment the isolation-sample-isolation assemblage was sealed by the same sealing pressure in all cases. It should be noted, however, that these isolations ensured only the bomb's sealing since there has to be a connection towards the manometer. Consequently, the lower isolating disc was drilled out and this bore was filled up by a „sponge" made from KANTHAL-A wire which prevented the pressing-out of the sample towards the manometer.
3. In the foot of the bomb a capillar of 1.0 mm diameter was drilled which jointed the manometer by a differential-threaded cone-seal. The joining tube has also been of 1.0 mm diameter and has been cooled by water to hold the manometer at room temperature.

Regarding the fact that the volume of the manometer and the whole joining system surpassed that of the pore volume of the experimental space, i. e. where the pressure-producing volatiles are released, we had to try to minimize this surplus volume. Thus, the capillars were filled up by KANTHAL-A wires of 0.8 mm diameter and the whole system was filled up by water under vacuum. In this way an elastic pressure-transmitting matter was produced between the BOURDON tube of the manometer and the lower surface of the sample. In the course of the experiments, however, the fact has been stated that the pressure value of the manometer is not equal to that produced by the released volatiles.

To investigate more exactly this phenomenon a series of experiments has been initiated to determine the change of pressure in function of the experimental space/manometer space ratio and of the required p-t values. To perform these measurements a special equipment was developed since the V/v values of the basic equipment differ in order of magnitude from those of the task to be solved. The new instrument differs from the old one in several aspects. This is sealed by a ball seal (KLIBURSZKY et al. [2]), and the overwhelming majority of the experimental space has been filled up by a poreless metal rod. On the one hand, this supplied the required volume ratios and eliminated the computations among high-pressure bombs of different types, on the other.

The pressure-decreasing effect of the water out of the bomb is demonstrated in Fig. 2, where the abscissa denotes the V/v ratios of the experimental spaces and the ordinate denotes the deviation of the measured pressure ($\Delta p[\%]$) from that of the theoretically calculated one (taking the last one as 100 %). According to the measurements there is a nearly logarithmic connection between Δp and volume ratios, further it can be seen that Δp increases parallel with the absolute pressure value. This fact also proves the imaginations mentioned above.

The reproductibility of the experiments has considerably increased when using these equipments and correction measurements and computations, respectively. As a result of this the tasks of the near future are given, i. e. to widen the pressure-temperature range up to 750 - 800 °C and 10.0 kbar load pressure (which demands considerable changes in the mechanics and substance of equipments) as well as to increase the accuracy of measurements by decreasing the surplus volumes.

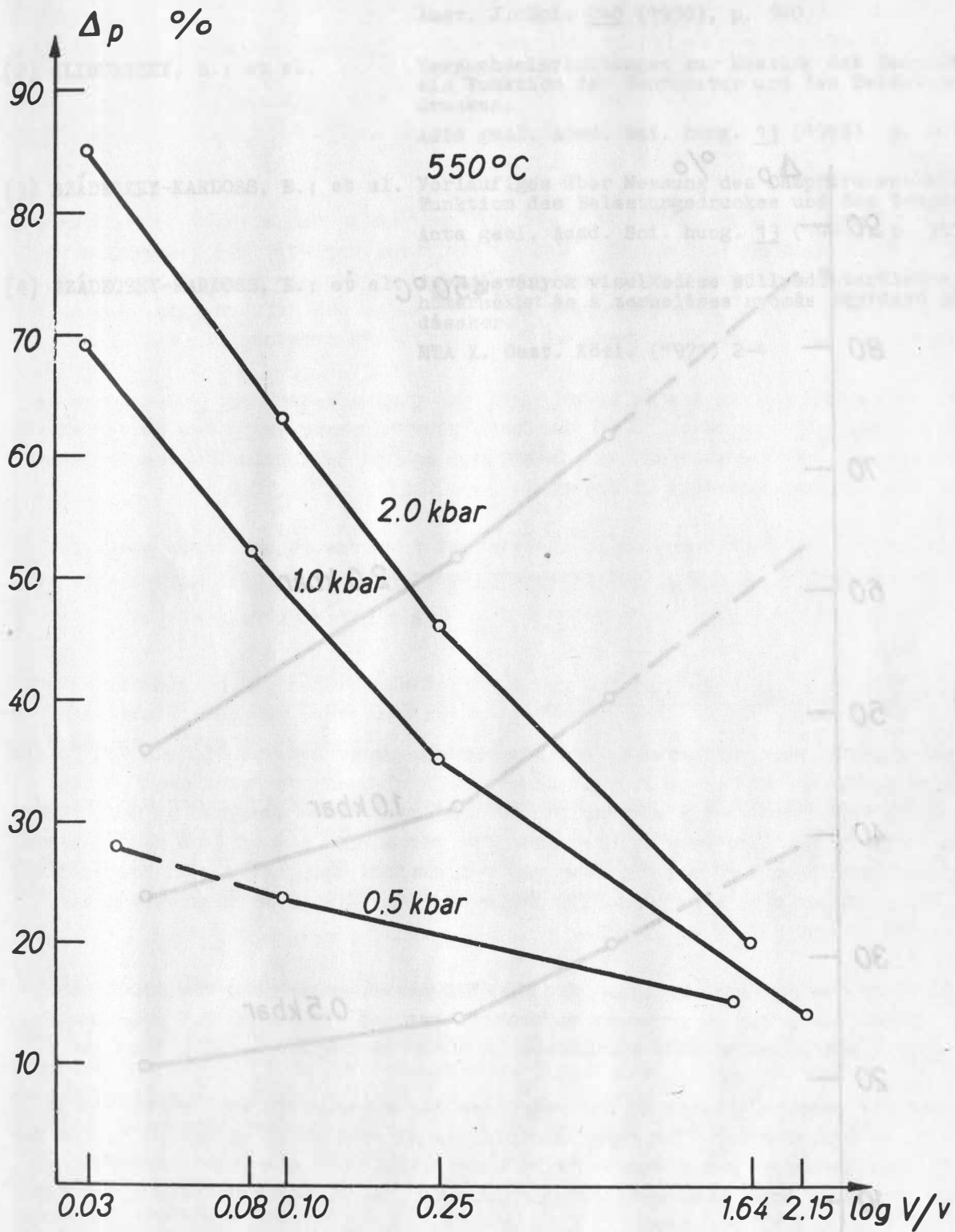
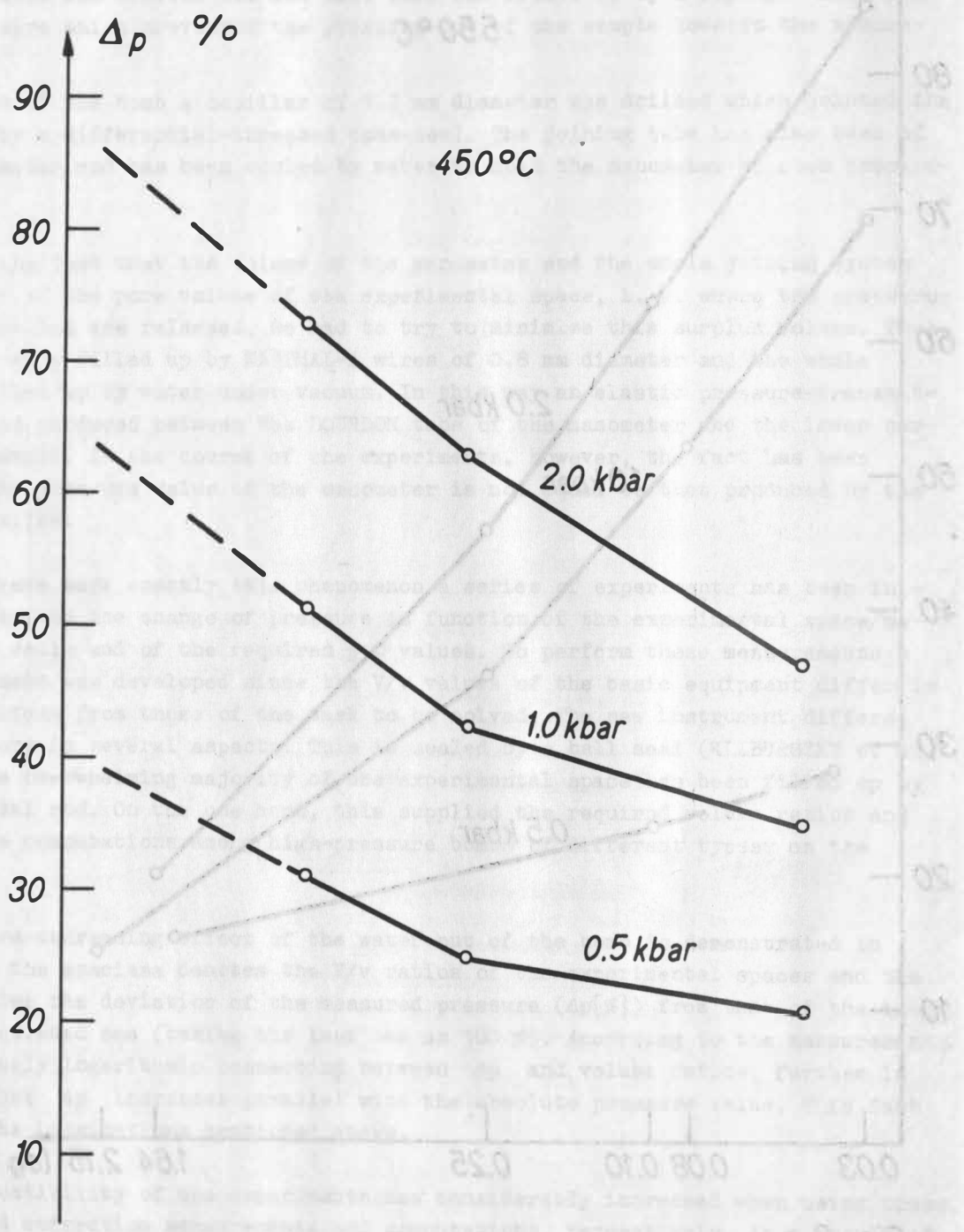


Fig. 2



Selected references

[1] KENNEDY, G.C. Pressure-volume-temperature relation in water at elevated temperatures and pressures. Amer. J. Sci. 248 (1950), p. 540

[2] KLIBURSZKY, B.; et al. Versuchseinrichtungen zur Messung des Dampfdruckes als Funktion der Temperatur und des Belastungsdruckes. Acta geol. Acad. Sci. hung. 13 (1969), p. 241-243

[3] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Vorläufiges über Messung des Dampfdruckes als Funktion des Belastungsdruckes und der Temperatur. Acta geol. Acad. Sci. hung. 13 (1969), p. 353-357

[4] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Agyagásványok viselkedése süllyedő területen a hőmérséklet és a terheléses nyomás egyidejű emelkedésekor. MTA X. Oszt. Közl. (1971) 2-4

Investigation of Kaolinite at Elevated Pressures and Temperatures

by

O. TOMSCHEY (Budapest)

1. Introduction

The transformation of kaolinite at 1 atm and increasing temperature is well known. At 1 atm pressure between 400 and 600 °C the dehydrated variety, the metakaolinite (b-axis disordered kaolinite), will develop. In case of further heating, at 925 °C, Si-spinel, while at 1100 °C mullite-phase of 1 : 1 ratio and cristobalite, and in the final stage, at 1400 °C, mullite phase of 3 : 2 ratio and cristobalite will form.

The transformation of kaolinite under high load pressure and high temperature in a closed system, i. e. in function of the three thermodynamic variables (temperature, load pressure and vapor pressure), was determined in the Geochemical Research Laboratory of the Hungarian Academy of Sciences.

In this paper the transformation in function of temperature and vapor pressure, without the effects of an extra load pressure determined in the same laboratory, is discussed.

2. Experimental equipment and methodology

The experiments were performed in the temperature range between 450 and 750 °C and under water pressures of 0.5 to 2.0 kilobars. The high-pressure bombs used in the course of the experiments were similar to the cold-seal bombs designed by ROY-OSBORN, only smaller modifications were carried out. The bombs were heated in a double-heated tube furnace, and to adjust and register the temperature equipments with thermostatic control and point writers were used. The deviation from the given temperature was ± 4 °C at 450 °C and ± 6 °C at 750 °C.

The pressure was produced by using the KENNEDY values concerning the specific volumes of water. The error of pressure adjustment reached ± 15 bar at 0.5 kbar and ± 25 bar at 2.0 kbar, taking into consideration also the temperature fluctuations.

To state the temporal change of the reactions the experiments were performed in runs of 12, 24 and 48 hours. The experimental samples were dried at 105 °C during two hours. The heating speed was always 4 hours independently of the final temperature value. The formed mineral associations were „frozen”, i. e. the rate of cooling has been as rapid as 5 to 10 minutes.

The starting material was the same kaolinite of Cserszegtomaj (Veszprém County, Hungary) as used also in the three-variable experiments. Concerning the chemical and mineralogical compositions see Table 1.

Table 1

Chemical composition*		Mineral composition	
SiO ₂	45.03	kaolinite	98 %
TiO ₂	1.80	anatase+rutile	1 %
Al ₂ O ₃	36.19	unknown	1 %
Fe ₂ O ₃	0.10	total	100 %
FeO	0.30		
MnO	trace		
MgO	0.72		
CaO	0.51		
Na ₂ O	0.15		
K ₂ O	0.15		
+H ₂ O	12.89		
-H ₂ O	2.13		
CO ₂	0.06		
total	100.03		

* Analysed by Cs. SAJGÓ

The investigation of the experimental samples was performed by X-ray diffractometer, and these analyses were done by GY. BÁRDOSSY and J. ÁDÁM, researchers of the Geochemical Research Laboratory.

The experiments performed at elevated pressures show very variegated products being rather dissimilar from those formed under 1 atm mentioned above. Since three variants were investigated the discussion will comprise three topics, i. e. the transformation in function of 1. temperature, 2. pressure, and 3. time.

3. Isobar and isochronous experiments

In this series the effect of temperature has been investigated in a temperature range from 450 to 750 °C by 100 centigrades. Unlike the conditions under 1 atm pressure the samples showed significant changes in function of temperature under different water pressures. Accordingly, at 450 °C the transformation is slight, about 50 % of the sample consists of kaolinite and metakaolinite, and due to the water pressure pyrophyllite appears. It should be noted that a mineral occurs under 1.0 and 2.0 kbar pressure having a composition $2Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$, i. e. in the cases when considerable water surplus is needed to the required pressure. This mineral is called hydralite and shows sharp peaks in the X-ray diffractogram. At lower pressures, i. e. at 0.5kbar, this mineral does not occur.

At 550 °C the mineral assemblage shows further changes. First of all two kinds of minerals are worthy of mention. The SiO_2 phase consists mainly of keatite originating only from kaolinite under pressures up to 1800 bars and up to 580 °C. This mineral appears only at 550 °C and only above 0.5 kbar water pressure. This form of silica from a silica gel under the required pressure and temperature conditions was not able to be crystallized experimentally.

The other mineral is chemically like andalusite (Al_2SiO_5) but is characterized by a special X-ray diffractogram. In this paper for this mineral the name *andalusite-X* will be used in correspondence with the ASTM-nomenclature.

It is also worthy of note that at 550 °C under low pressure and short temporal conditions a considerable part of the sample contained metakaolinite, i. e. the decomposition took place only to a certain extent.

At 650 °C the transformation is nearly complete, only the lower pressures caused some differences in the silica structures. At 750 °C no special variants develop, only mullite and different silica forms can be demonstrated.

4. Isothermal and isochronous experiments

The pressure has been realized in three steps, i. e. 0.5, 1.0 and 2.0 kbar. Under isothermal and isochronous conditions only the silica phases show significant transformations, i. e. under higher pressure β -quartz develops for instance at 650 °C and 48 hours instead of cristobalite and tridymite. At lower temperatures, i. e. at 450 and 550 °C, only the mineral quantities are changing and these assemblages represent an unbalanced group which is proved by the intermediary products (metakaolinite, pyrophyllite, resp. keatite, andalusite-X, etc.).

At 650 and 750 °C during 48 hours no change has been observed in function of pressure. These assemblages seem to represent the equilibrium stage under 2.0 kbar. At lower temperatures, however, the higher pressures restrain the formation of the equilibrium stage, for instance at 550 °C and 0.5 kbar only mullite and silica develop and at the same temperature but under 2.0 kbar pressure in addition to the phases mentioned above pyrophyllite and andalusite-X occur.

5. The effect of time

To establish the effect of time experiments were performed during 12, 24 and 48 hours. From these experiments it is obvious that the longer the time, the more complete is the transformation. Accordingly, at the beginning tridymite and cristobalite form together with mullite but after 48 hours the silica phase transforms into β -quartz. The last mineral can be considered as equilibrium form of silica under these conditions.

The mineral composition shows certain fluctuation in function of time. The mineral assemblage of the shortest and longest experiments (i. e. 12, resp. 48 hours) are in

certain cases similar to each other, the experiments of 24 hours showing sometimes a somewhat different mineral assemblage. Thus, at lower pressures and 550 °C the final assemblage appears within a short time but the equilibrium is reached only in 48 hours. The transitional products are similar in composition but different in structure (e. g. cristobalite-tridymite).

6. Discussion

The experiments showed considerable differences in the mineral composition under different pressure-time-temperature conditions as compared to that existing under 1 atm pressure. The differences are as follows:

1. Under high pressure different minerals develop in function of temperature being dissimilar to those formed under 1 atm. The metakaolinite exists only up to 550 °C and 24 hours, in higher regions it disappears, independent of the pressure. Due to the water being necessary for high pressures pyrophyllite occurs up to 550 °C under different pressure conditions, this mineral being absent at 1 atm and 550 °C. At 450 °C in presence of water surplus the modification hydralsite will form. In absence of water surplus mullite forms instead of hydralsite. The further investigation of this relation is in progress.
2. An extraordinarily wide range of silica forms in the course of these experiments. At lower temperature the cristobalite-tridymite-keatite assemblage is characteristic of the transformation, above 550 °C the α - and β -varieties of cristobalite and tridymite occur without keatite. At higher temperatures (650 °C and more) the final silica product is the β -quartz which seems to be stable in this pressure-temperature range. Its formation takes place, however, only after 12 hours. Under high pressure-temperature conditions cristobalite as an equilibrium phase is absent.
3. The formation of mullite shows an interesting figure. At high water pressures and low temperatures first its water-containing variety, i. e. hydralsite, develops. The mullite of 1 : 1 phase appears already at 450 °C and the gradual transition to the mullite of 3 : 2 phase can be followed up to 750 °C.
4. Under different water pressures the transformation of kaolinite considerably differs from that of 1 atm. Furthermore, disregarding the intermediary phases, the end-state of decomposition, resp. transformation of the kaolinite, reached only at about 1400 °C under 1 atm pressure, is completed under high water pressure already at 750 °C. In this final stage, however, dissimilarly from the transformation at 1 atm, β -quartz develops under high water pressure conditions instead of cristobalite, being only the high-temperature final product.

Selected references

- [1] BÁRDOSSY, G.Y. Acta geol. Acad. Sci. hung. 14 (1970), p. 267
- [2] DUNCAN, J.F.;
MackENZIE, K.J.D.;
FOSTER, P.K. J. amer. ceram. Soc. 52 (1969) 2, p. 74

- [3] FRANK-KAMENETZKI, V.A.; KOTOV, N.V.; GOILO, E.A. Kristall u. Technik 3 (1968) 4, p. 643
- [4] HARDER, H. Naturwissenschaften 57 (1970) 4, p. 193
- [5] KENNEDY, G.C. Amer. J. Sci. 248 (1950), p. 540
- [6] NOLL, W. Kristallogr. mineral. u. petrogr. Mitt. 45 (1934), p. 175
- [7] SZÁDECZKY-KARDOSS, E. A Föld szerkezete és fejlődése. Budapest: Akadémiai Kiadó 1970
- [8] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Acta geol. Acad. Sci. hung. 12 (1968), p. 51
- [9] THOMPSON, A.B. Amer. J. Sci. 268 (1970) 5, p. 454

Phase Transformations of Kaolinite and Montmorillonite under
Simultaneous Change of Temperature, Load and Volatile Pressure

by

E.SZÁDECZKY-KARDOSS, L.PESTY, O.TOMSCHEY and E.TOMOR (Budapest)

1. Introduction

The transformation of the two main clay minerals at increasing temperature and at 1 atm pressure is well known. In case of load pressure increasing parallel with temperature, however, their transformation is almost unknown. As regarding the volatile pressures* occurring in the course of the simultaneous increase of temperature and load pressure (before the publication of our preliminary report) no data about the order of magnitude existed. The load (lithostatic or geostatic) pressure and more or less the temperature itself can be calculated in function of depth. The volatile pressure, however, depends on these and on other, in part slightly known, factors.

The volatile pressure influences most of the geochemical, petrological, ore-forming and moreover tectonic processes. It activates, and in case of a given composition together with temperature and load pressure determinates, the metamorphic and igneous processes and ore formation connected to them. The subduction plate tectonics threw light upon the geological significance of the volatile pressure. The general movement of the lithosphere is activated by the sedimentary rocks, first of all by the volatiles releasing from the clay minerals of the sediments in the course of the increase of subduction temperature and of load pressure.

The knowledge of volatile pressures, therefore, has fundamental significance in the research of the solid Earth. For this reason, we tried to elaborate such a method which enables the direct measurement of volatile pressure in function of the simultaneous change of temperature and load pressure. The method used (KLIBURSZKY et al. [2]) as well as the results of measurements (SZÁDECZKY-KARDOSS et al. [5]) were published in two preliminary reports. These calculations proved that the former theoretical deduction (SZÁDECZKY-KARDOSS et al. [4]), according to which the first approximation commonly used in the endogene petrology, i.e. volatile pressure is equal to the load pressure, is valid only in exceptional cases. According to our investigations the volatile pressure depends on the temperature, on the rock composition, on the different chemical hydratation degree of the volatile content of the mineral phases, on the load pressure and mostly on the porosity determined by the two latter factors, respectively. The data published in the preliminary

* Volatile pressure means the sum of the partial hypercritical vapor pressures.

reports gave some informations about the extraordinary technical and theoretical difficulties of the measurement itself.

In this paper the investigations performed to increase the correctness of the measurements, as well as the volatile pressures and phase transformations of kaolinite and montmorillonite up to 5.0 kbar load pressure and 550 °C, will be demonstrated. The investigations concern only one definite starting porosity value: in case of kaolinite this value was 16 ± 1 % (volume per cent), in case of montmorillonite this means the stage similar to the conditions originating the values of kaolinite.

2. Volatile pressures of kaolinite and montmorillonite

In the experiments kaolinite from Cserszegtomaj (Veszprém County, Hungary) and montmorillonite from Istenmezeje (Heves County, Hungary) were used. The chemical composition as well as the mineral ones determined by X-ray diffractometric measurements are demonstrated in Table 1.

Table 1

Chemical composition*	Kaolinite (Cserszegtomaj)	Montmorillonite (Istenmezeje)
SiO ₂	45.03	55.01
TiO ₂	1.80	trace
Al ₂ O ₃	36.19	15.53
Fe ₂ O ₃	0.10	1.00
FeO	0.30	0.48
MnO	trace	trace
MgO	0.72	2.76
CaO	0.51	2.04
Na ₂ O	0.15	0.19
K ₂ O	0.15	0.25
+H ₂ O	12.89	2.90
-H ₂ O	2.13	19.61
P ₂ O ₅	trace	0.07
CO ₂	0.06	0.05
	100.03	99.89
Mineral composition		
kaolinite	98	montmorillonite 85
anatase + rutile	1	quartz 3
unknown	1	crystalite 10
		unknown 2
	100	100

* Analyzed by CS.SAJGO

The equilibrium volatile pressure occurs theoretically at every temperature within infinite time. Practically, however, the equilibrium volatile pressure can be asymptotically approached within 24 hours at lower temperatures (at about 300 °C) and within 200 hours at least at higher temperatures (550 °C).

According to the dehydration peculiarities of the clay minerals (particularly to their most significant dehydration reaction at about 550 °C) mainly the knowledge of the volatile pressures generated at 450, 550 and 650 - 700 °C is needed. Therefore, mainly the equilibrium volatile pressures originating at these temperatures and the equivalent mineral compositions were determined (the experiments performed at 650 °C or higher temperatures will be published in the near future). The intermediary volatile pressure values were interpolated from these values and from those obtained in the curves of experiments of speedier heating. According to the experiences 140 to 145 °C/hour heating speed was normalized at the intermediate temperatures.

According to the data obtained the mineral composition and the volatile pressure depend on the different heating speeds. This recognition apparently contradicts the physico-chemical observation according to which the equilibrium is unambiguously determined by the starting and final stage. At intermediate temperatures, however, part of the volatiles is released; thus the chemical composition of the starting material will change during the artificial (experimental) and natural (geological) heating. Consequently, the final result depends on the composition, quantity and temperature of the leaving volatile substance.

To discover the effect of the different heating speeds experiments were performed in which the equilibrium volatile pressure was measured at the lower standard temperature during the required space of time and thereafter the equilibrium volatile pressure as well as the mineral composition belonging to the higher temperature were determined.

In case of kaolinite the volatile pressure rapidly decreases with the simultaneous growth of load pressure and the temperature of the measurable starting volatile pressure increases. This phenomenon corresponds to the general theoretical conceptions according to which the growth of load pressure restrains both the migration and the transformation processes. The restraint of transformation parallel with increasing load pressure is proved also by the mineral composition.

In case of kaolinite the volatile pressure considerably decreases with increasing load pressure. At about 10 kbar load pressure no measurable volatile pressure is generated within the time extrapolated to infinity, and probably the reaction hardly starts, too.

On this basis the phenomenon could be expected that in a space of higher pressure than 10 kbar, i.e. under the continental crust in general, the processes of high activity caused by volatile pressure will disappear and only the simple polymorphous transformations take place which occur at very high load pressure steps.

The investigations concerning the montmorillonite make this assumption baseless. The behaviour of montmorillonite differs from that of kaolinite and at the same time from the common theoretical imaginations, and it is nearly opposite to them. In case

of montmorillonite with increasing load pressure the value of volatile pressure hardly changes, moreover, it slightly increases, and the measurable volatile pressure starts at about 300 °C independently of the load pressure - of course within the pressure range of 5.0 kbar investigated till now. At 550 °C the volatile pressure of montmorillonite is 2.4 times higher under 0.5 kbar load pressure, but 30 times higher under 5.0 kbar than that of the kaolinite.

The explanation of the montmorillonite's behaviour results in obvious but novel conclusions. Under increasing load pressure more and more interlayer water squeezes out mechanically gradually from the montmorillonite of expanding lattice and becomes vapor. But, still this water lies in the electric field between the layer lattices as a system of oriented water molecules connected structurally to each other, their transformation into volatile phase being hindered.

In case of montmorillonite the thin drier coat forming under pastillation may also restrain the releasing water to get the manometer, i.e. its registration by measurements.

Since in greater sedimentary masses montmorillonite-like minerals can be nearly always supposed and this may originate volatile pressure also in the mantle under high load pressure metamorphism may commence.

Thus, in spite of the theoretically restraining effect of the load pressure increase, this growth may activate the metamorphic reactions on the effect of the minerals of expanding lattice and of normal starting water content. Consequently, the reactions of great activity connected to the volatile pressure do not stop in the depth, moreover, their activity may increase when water-containing sediments of considerable montmorillonite-like content take part in the subduction. Further investigations of this trend enable the calculation of the petrological-geochemical processes taking place in the BENIOFF planes proved to exist down to 700 km depth.

Thus, under the same depth conditions the transformation possibilities of the sedimentary rocks are different, depending on the volatile-containing minerals of the starting material. As a result of the continuous movement of the lithosphere any kind of equilibrium volatile pressure can be supposed. This is especially valid in the oceanic and subduction zones. Approximative equilibria may be calculated only in the crystalline basement of the old continental platforms where the volatile pressure decreases nearly down to zero. Where the volatile pressure exists its values are continuously changing, i.e. it can be demonstrated only in the form of a function.

3. Change of the kaolinite composition in function of temperature, load and volatile Pressure

The changes of the mineral composition were determined by X-ray diffractometer. These investigations were performed by GY.BÁRDOSSY, L.MRSKÓ and J.ÁDÁM. On the basis of detailed investigations (BRADLEY [1], RICHARDSON [3]) the transformation of the clay minerals at 1 atm in function of temperature is sufficiently known.

According to our investigations under high pressure, in case of simultaneous load pressure these processes show very dissimilar character. Though within 150 hours 250 atm volatile pressure is generated (under 1.0 kbar load pressure) the substance remains unchanged in the X-ray diffractograms at 450 °C. At 550 °C, however, the main minerals of the assemblage are pyrophyllite, a mineral similar to wairakite in the X-ray diffractograms and which is probably a mixed structure, further mullite, halloysite, small quantities of cristobalite as well as corundum and anatase (the latter one being unchanged in the course of the experiments). In this system about 10 - 15 % of kaolinite seem to be stable, too (Fig.1).



Fig. 1

It is worthy of note that within a day this transformation approaches the composition which remains nearly unchanged just during 400 hours. Since at the same time the value of volatile pressure does not show any considerable changes, the equilibrium association is presumably approximated.

Pyrophyllite occurs at 550 °C, which is characteristic of the mesozonal mineral facies and which transfers the whole system into the sphere of granitization by a temperature increase of about 100 °C. According to the first X-ray diffractograms it is astonishing that no SiO₂ mineral forms besides the pyrophyllite although it contains less SiO₂ than the kaolinite. According to the detailed investigations of one of the authors the „wairakite-like structure" contains probably SiO₂ mineral. This is published in a separate paper.

The mineral composition originating in the course of heating under pressure depends on the speed of heating. In case of slow heating, i.e. long space of time at 450 °C, the quantity of the remaining or regenerating kaolinite plays an important role in the course of further heating. The duration of lower temperatures seems to preserve the kaolinite. Effectively, the kaolinite does not change X-ray diffractometrically at 450 °C. The diffractometrically determinable change of kaolinite begins beyond 450 °C (and proceeds in different measures according to the pressure conditions). This question needs further investigations.

Since to a first approximation the intensity of transformation grows parallel with the increasing volatile pressure, we studied the problem whether the mineral composition changes or not after reaching the maximum of volatile pressure. The results showed that after the quasi-equilibrium of volatile pressure was reached at about 50 hours, the further heating beyond 450 °C caused no change in the mineral composition. In contrary, the experiments performed at 550 °C show slight changes also after reaching the maximum of volatile pressure, i.e. the quantity of pyrophyllite slightly decreased (Fig.1).

As it was mentioned above, the increasing load pressure restrains the reactions and decreases the equilibrium volatile pressure. In case of kaolinite this phenomenon was investigated in detail. According to Fig.2 kaolinite is totally decomposed at 0.5 kbar load pressure. With increasing load pressure, however, the quantity of the unchanged or regenerated kaolinite is gradually growing (within the same time and under 4.0 kbar load pressure and 550 °C the sample contains about 60 % kaolinite). In this latter case the equilibrium volatile pressure is least.

When changing the height of the sample, i.e. when applying different V/v ratios (the ratio of the experimental and manometer volume), the volatile pressure will grow and accordingly the mineral composition shows ever greater transformations, e.g. finally the kaolinite disappears from the sample (Fig.3).

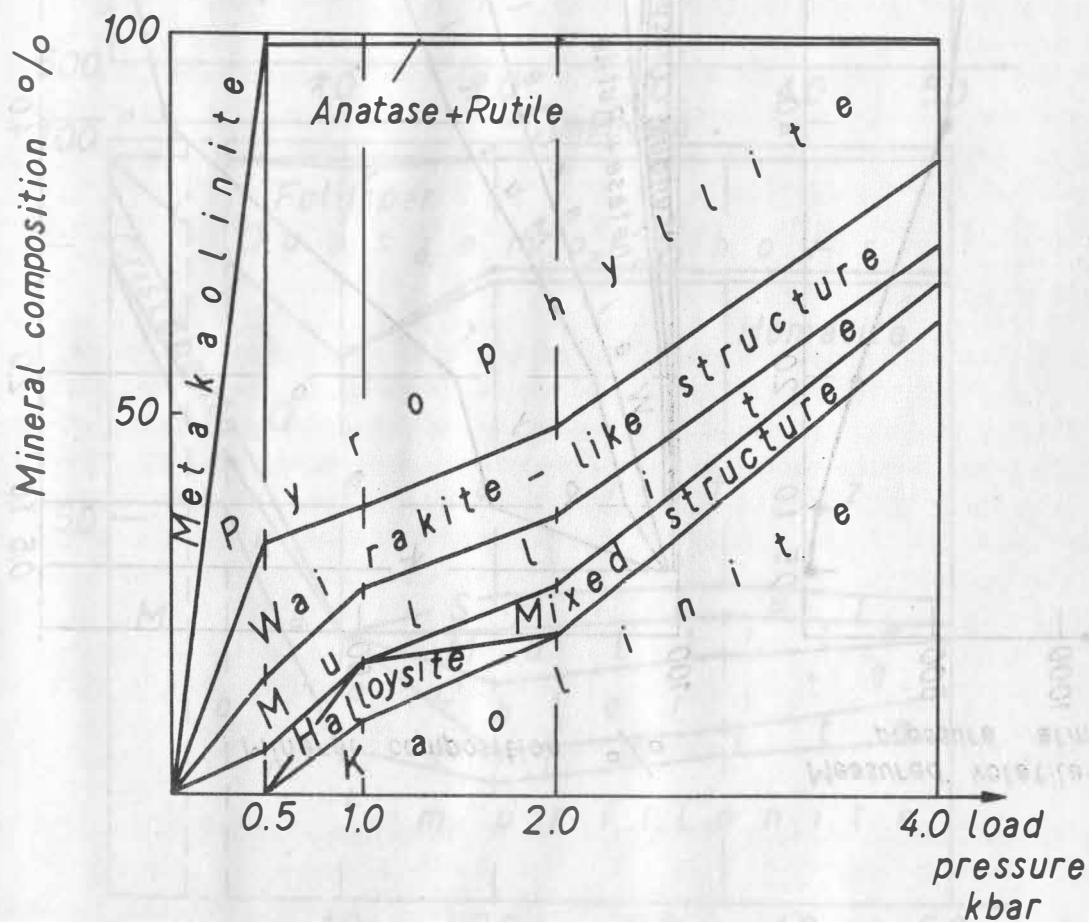
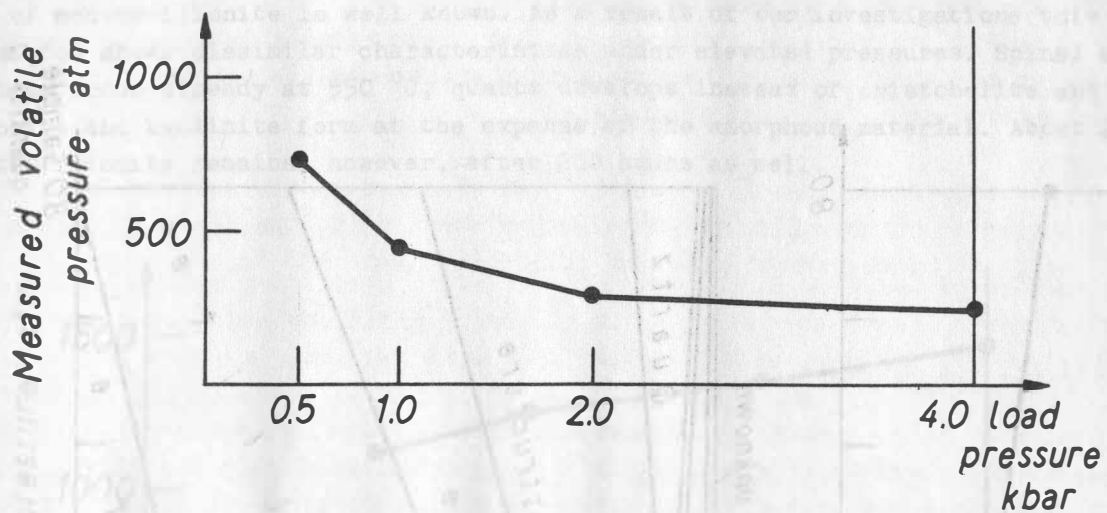


Fig. 2

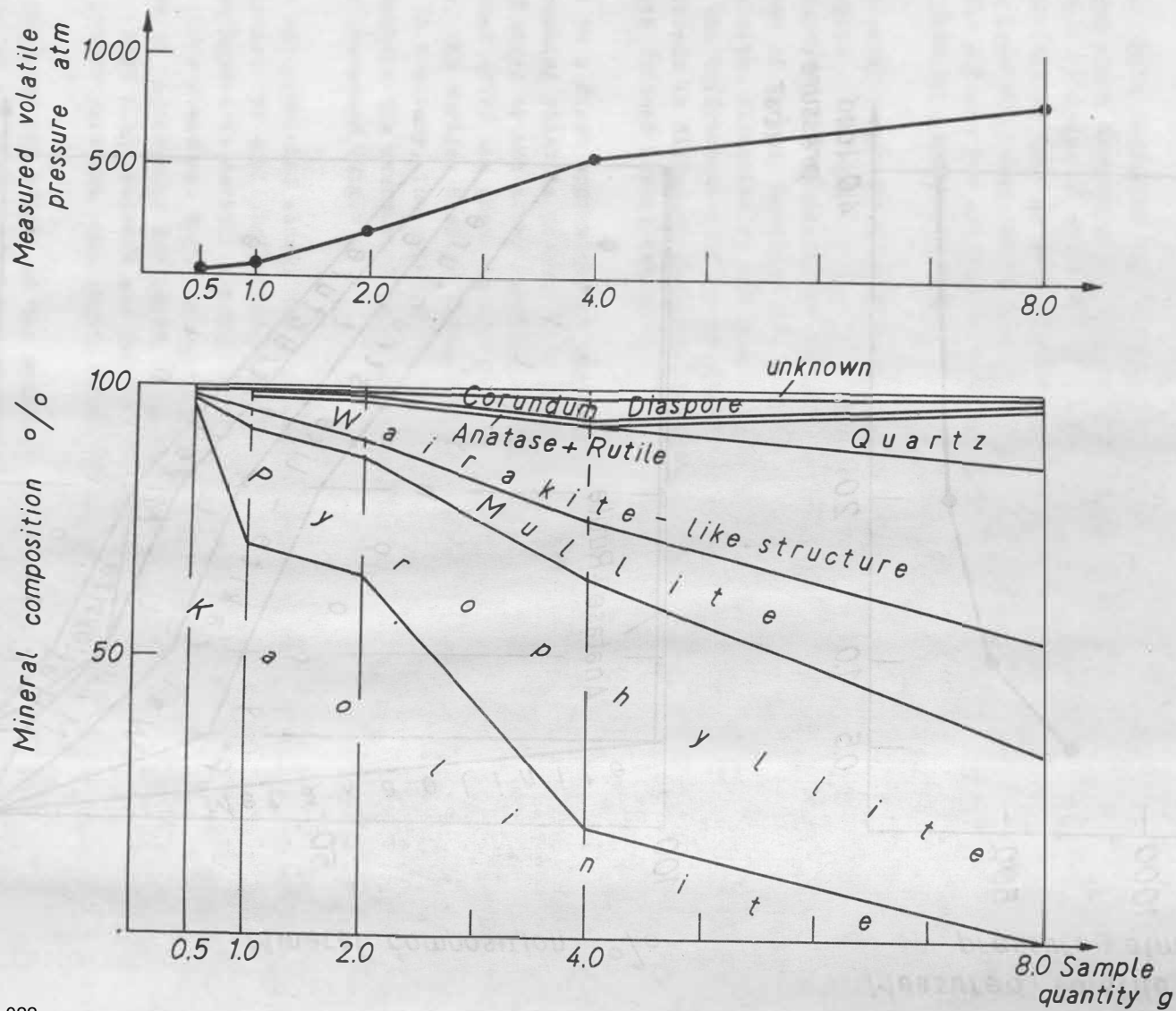


Fig. 3

4. Change of mineral composition of montmorillonite in function of temperature, and volatile pressure

According to the investigations of GRIM, BRADLEY and others the treatment by ing of montmorillonite is well known. As a result of our investigations this transformation shows dissimilar characteristics under elevated pressures. Spinel and mullite occur already at 550 °C, quartz develops instead of cristobalite and par chlorite and kaolinite form at the expense of the amorphous material. About 20 % montmorillonite remains, however, after 200 hours as well.

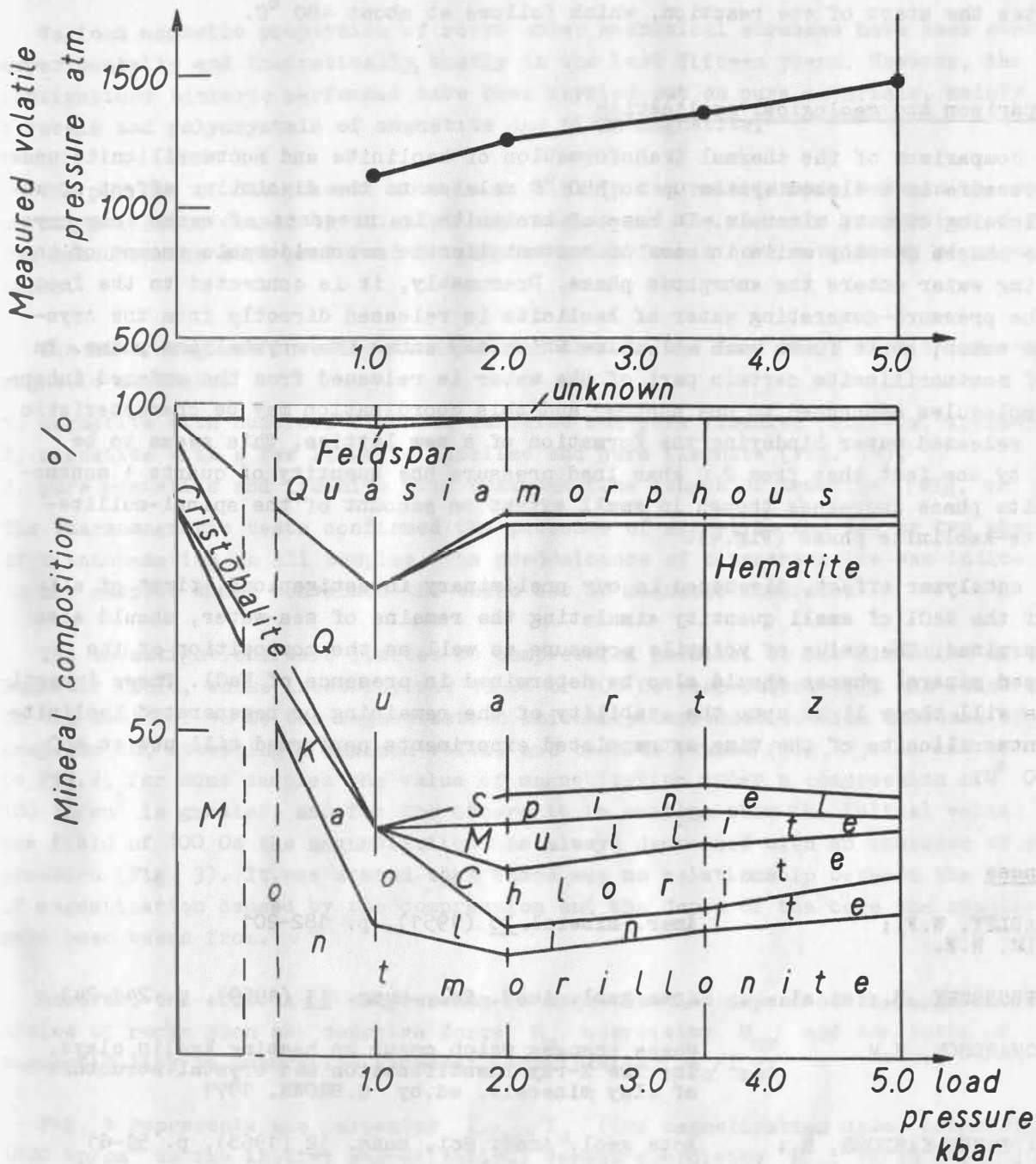


Fig. 4

This seems to contradict our statement (SZÁDECZKY-KARDOSS et al. [4]), according to which montmorillonite does not exist at 550 °C. In this case, however, the application of simultaneous load pressure has to be taken into consideration, which has a reaction-restraining effect in case of montmorillonite, too. This is excellently demonstrated in Fig. 4, where with increasing load pressure more and more montmorillonite remains in the sample though the sample's volatile pressure increases parallel and nearly uniformly with the load pressure.

No significant changes take place at 450 °C as compared to the starting material, only the quantity of cristobalite is increased by about 10 %. The appearance of spinel indicates the start of the reaction, which follows at about 480 °C.

5. Comparison and geological application

The comparison of the thermal transformation of kaolinite and montmorillonite under load pressure in a closed system up to 550 °C relates to the dissimilar effect of water releasing of both minerals. In case of kaolinite in presence of water only crystalline phases develop while in case of montmorillonite a considerable amount of the releasing water enters the amorphous phase. Presumably, it is connected to the fact that the pressure-generating water of kaolinite is released directly from the crystalline water; so it forms such molecules which may enter the crystalline phase. In case of montmorillonite certain part of the water is released from the ordered inter-layer molecules connected to one another and this coordination may be characteristic of the released water hindering the formation of a new lattice. This seems to be proved by the fact that from 2.0 kbar load pressure the quantity of quartz + montmorillonite phase increases though in small extent on account of the spinel-mullite-chlorite-kaolinite phase (Fig.4).

The catalyzer effect, discussed in our preliminary investigations, first of all that of the NaCl of small quantity simulating the remains of sea-water, should also be determined. The value of volatile pressure as well as the composition of the developed mineral phases should also be determined in presence of NaCl. These investigations will throw light upon the stability of the remaining or regenerated kaolinite and montmorillonite of the time-extrapolated experiments performed till now at 450 and 550 °C.

References

- [1] BRADLEY, W.F.; GRIM, R.E. Amer. Mineral. 36 (1951), p. 182-201
- [2] KLIBURSZKY, B.; et al. Acta geol. Acad. Sci. hung. 13 (1969), p. 241-243
- [3] RICHARDSON, H.M. Phase changes which occur on heating kaolin clays. In: The X-ray identification and crystal structure of clay minerals, ed. by G.BROWN. 1971
- [4] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Acta geol. Acad. Sci. hung. 12 (1968), p. 51-61
- [5] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Acta geol. Acad. Sci. hung. 21 (1969), p. 353-357
- [6] SZÁDECZKY-KARDOSS, E.; et al. Geonómia és Bányászat (1971) 2-4, p. 281-289

89

Effect of Uniaxial Compression on Magnetic Properties of Rocks

by

M. JELEŃSKA (Warsaw)

Various magnetic properties of rocks under mechanical stresses have been studied experimentally and theoretically, mostly in the last fifteen years. However, the investigations hitherto performed have been carried out on pure materials, mainly on crystals and polycrystals of magnetite and titanomagnetite.

The purpose of the present note is to clarify the relationship between the changes of magnetization caused by uniaxial compression and the magnetic properties of rocks. The measurements were performed on samples taken from a core consisting of magmatic rocks.

The mineralogical investigations showed that in the core there were three sets of magnetic minerals:

1. magnetite with numerous ilmenite lamellae and pure ilmenite (Fig. 1a, Appendix p. 78)
2. magnetite with a few ilmenite lamellae and pure ilmenite (Fig. 1b),
3. pure magnetite and ilmenite with numerous fine lenses of hematite (Fig. 1c)

The thermomagnetic tests confirmed the presence of magnetite and one or two phases of titanohematite in all samples. The predominance of titanohematite was indicated in the samples which contained the third set of magnetic minerals.

The investigations were limited to compression parallel to the direction of the magnetic field, whose intensity was 10 Oe or 100 Oe respectively. It was found that in the field of 10 Oe the magnetization initially increased with an increase of compression, attaining a maximum value, and then decreased (Fig. 2). As can be seen in Fig. 2, for some samples the value of magnetization under a compression of 100 kp/cm^2 is greater, and for the others it is smaller than the initial value. In the field of 100 Oe the magnetization has always decreased with an increase of compression (Fig. 3). It was stated that there was no relationship between the changes of magnetization caused by the compression and the depth of the core the samples have been taken from.

However, the effects of compression on magnetization depend on the magnetic properties of rocks such as: coercive force H_c , coercivity H_{cr} and the ratio of initial susceptibility to saturation remanent magnetization χ_0/I_{rs} .

Fig. 4 represents the parameter I_{1000}/I_0 (the magnetization under compression of 1000 kp/cm^2 to the initial magnetization) versus coercivity H_{cr} . It is shown that the samples broke into three groups. For the first and the second group, the greater the value of coercivity, the larger is the value of the magnetization under a

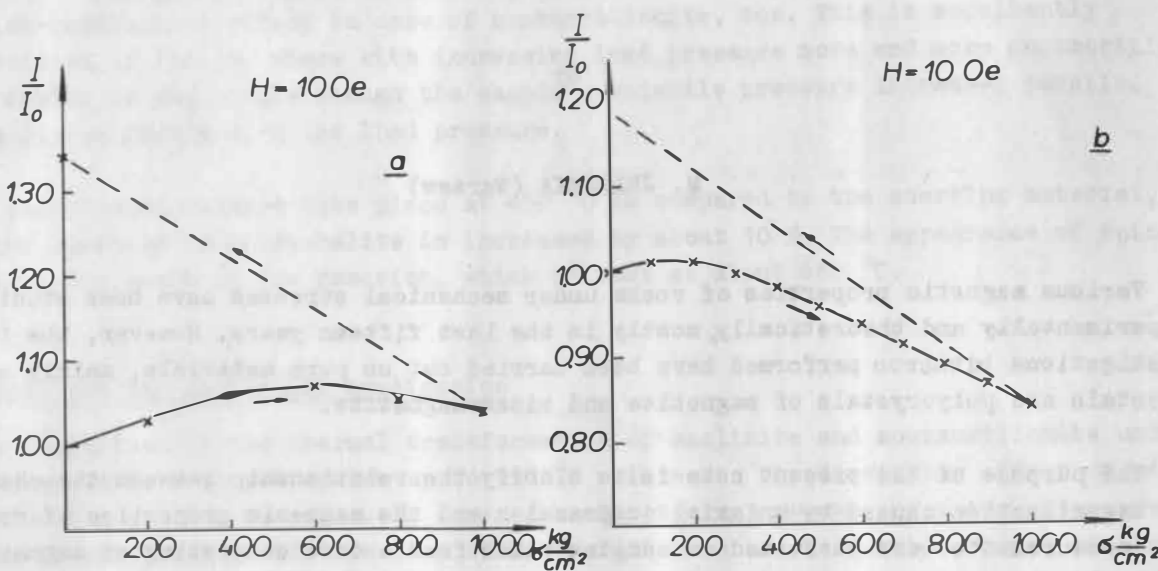


Fig. 2. Dependence of magnetization on compression in the field of 10 Oe

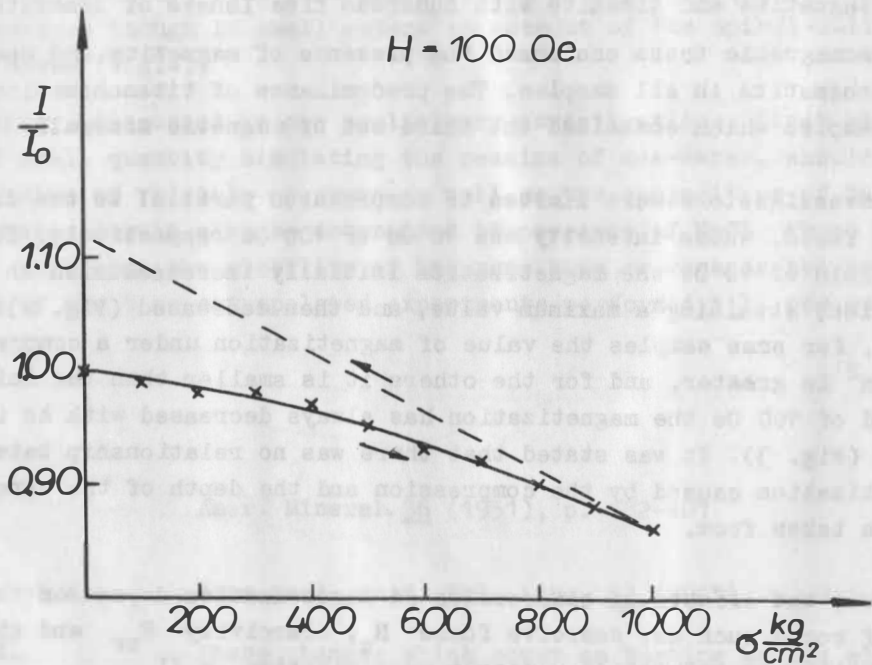


Fig. 3. Dependence of magnetization on compression in the field of 100 Oe

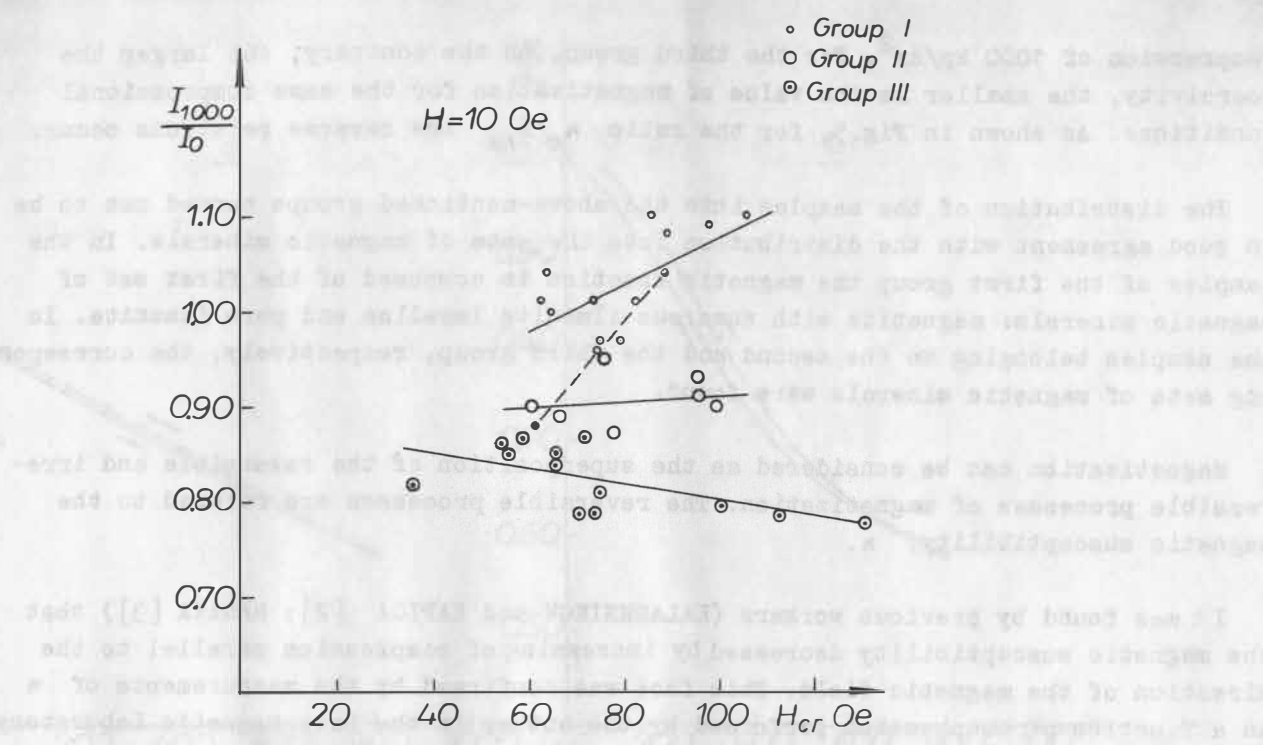


Fig. 4. The parameter I_{1000}/I_0 as a function of the coercivity H_{cr}

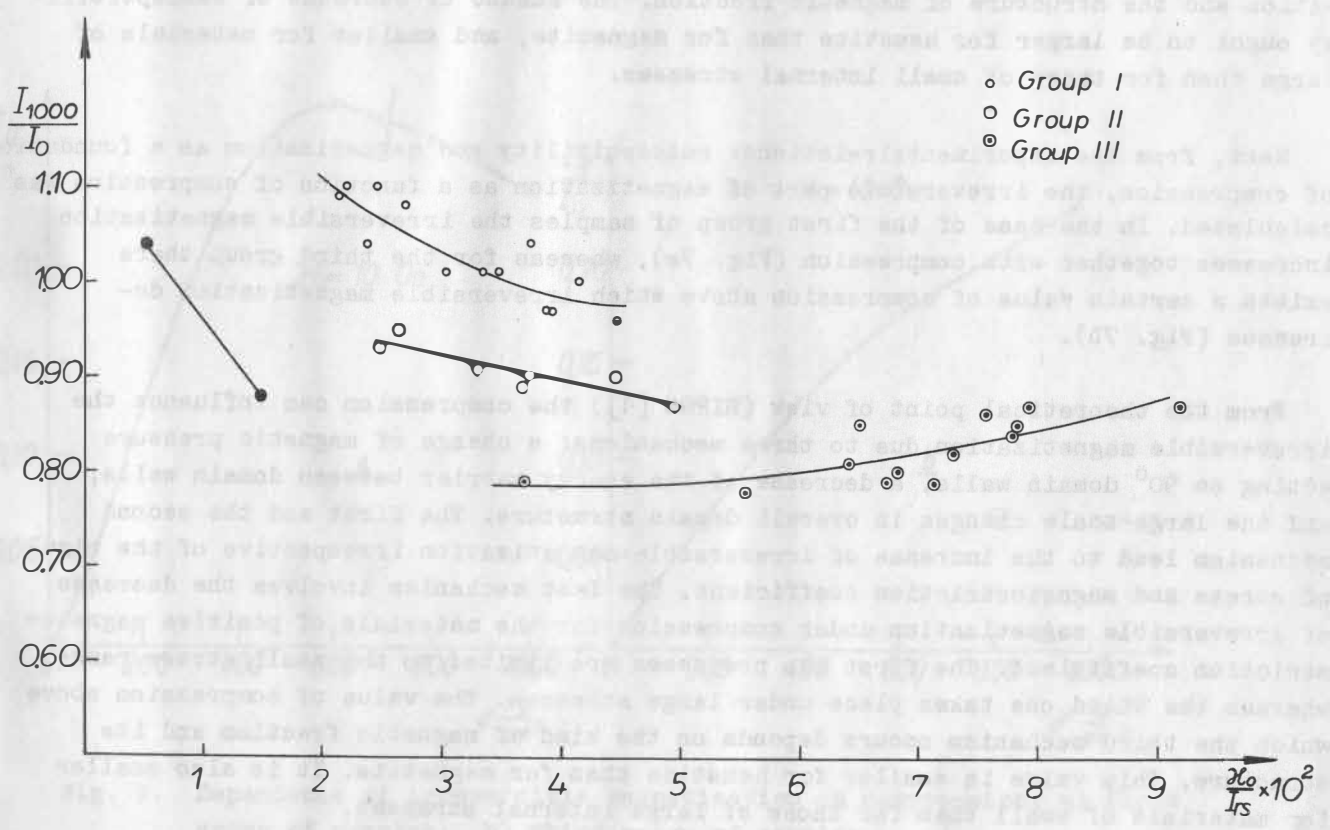


Fig. 5. The parameter I_{1000}/I_0 as a function of the ratio χ_0/I_{rs}

compression of 1000 kp/cm^2 . For the third group, on the contrary, the larger the coercivity, the smaller is the value of magnetization for the same compressional conditions. As shown in Fig.5, for the ratio κ_0/I_{rs} the reverse relations occur.

The distribution of the samples into the above-mentioned groups turned out to be in good agreement with the distribution into the sets of magnetic minerals. In the samples of the first group the magnetic fraction is composed of the first set of magnetic minerals: magnetite with numerous ilmenite lamellae and pure ilmenite. In the samples belonging to the second and the third group, respectively, the corresponding sets of magnetic minerals were found.

Magnetization can be considered as the superposition of the reversible and irreversible processes of magnetization. The reversible processes are related to the magnetic susceptibility, κ .

It was found by previous workers (KALASHNIKOV and KAPICA [2]; NAGATA [3]) that the magnetic susceptibility decreased by increasing of compression parallel to the direction of the magnetic field. This fact was confirmed by the measurements of κ as a function of compression performed by the author in the Paleomagnetic Laboratory in Moscow (Fig. 6). The amount of decrease of susceptibility is the smallest for the samples of the first group and the largest for the samples from the third group. According to theoretical considerations this behaviour is connected with the composition and the structure of magnetic fraction. The amount of decrease of susceptibility ought to be larger for hematite than for magnetite, and smaller for materials of large than for those of small internal stresses.

Next, from the experimental relations: susceptibility and magnetization as a function of compression, the irreversible part of magnetization as a function of compression was calculated. In the case of the first group of samples the irreversible magnetization increases together with compression (Fig. 7a), whereas for the third group there exists a certain value of compression above which irreversible magnetization decreases (Fig. 7b).

From the theoretical point of view (BIRSS [1]) the compression can influence the irreversible magnetization due to three mechanisms: a change of magnetic pressure acting on 90° domain walls, a decrease of the energy barrier between domain walls, and the large-scale changes in overall domain structure. The first and the second mechanism lead to the increase of irreversible magnetization irrespective of the sign of stress and magnetostriction coefficient. The last mechanism involves the decrease of irreversible magnetization under compression for the materials of positive magnetostriction coefficient. The first two processes are limited to the small stress range, whereas the third one takes place under large stresses. The value of compression above which the third mechanism occurs depends on the kind of magnetic fraction and its structure. This value is smaller for hematite than for magnetite. It is also smaller for materials of small than for those of large internal stresses.

On the basis of these considerations one can suppose that in the samples of the first group there is a predominance of magnetite of large internal stresses while titanohematite of small internal stresses prevails in the third group of samples.

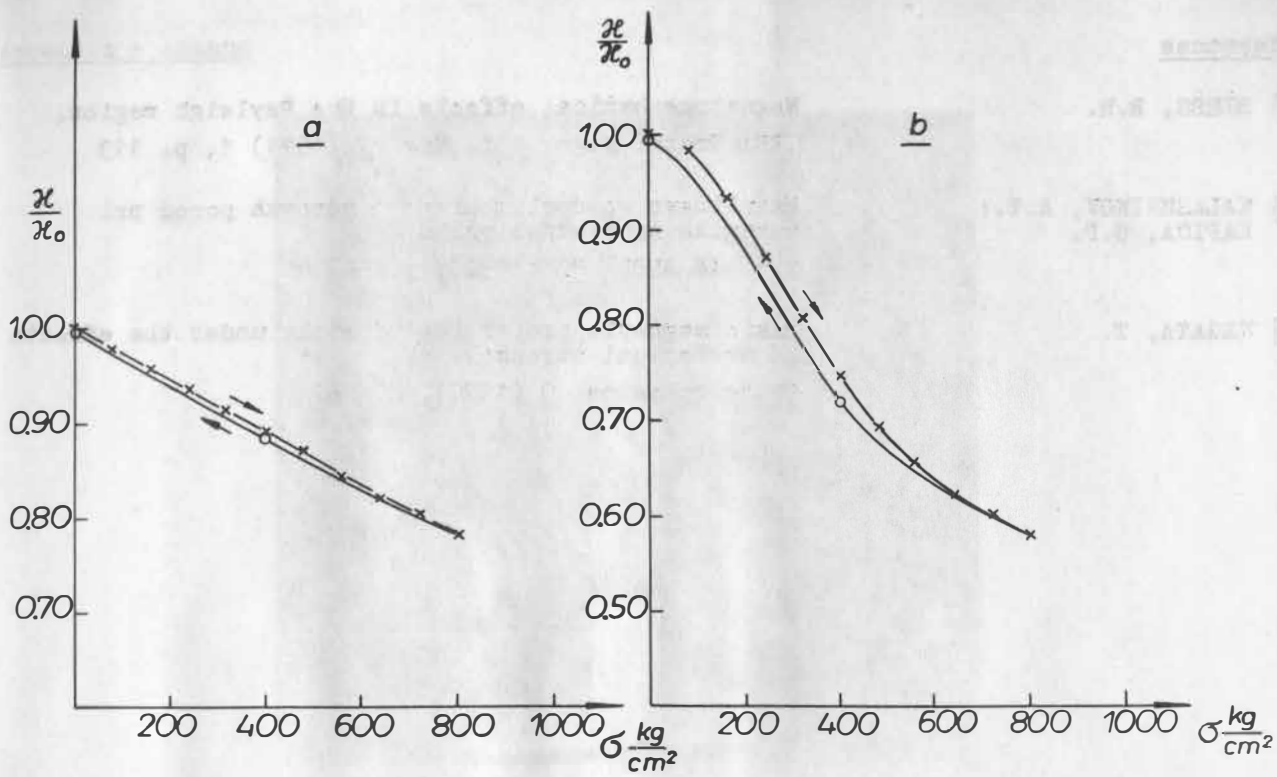


Fig. 6. Dependence of magnetic susceptibility on compression; a) first group of samples, b) third group of samples

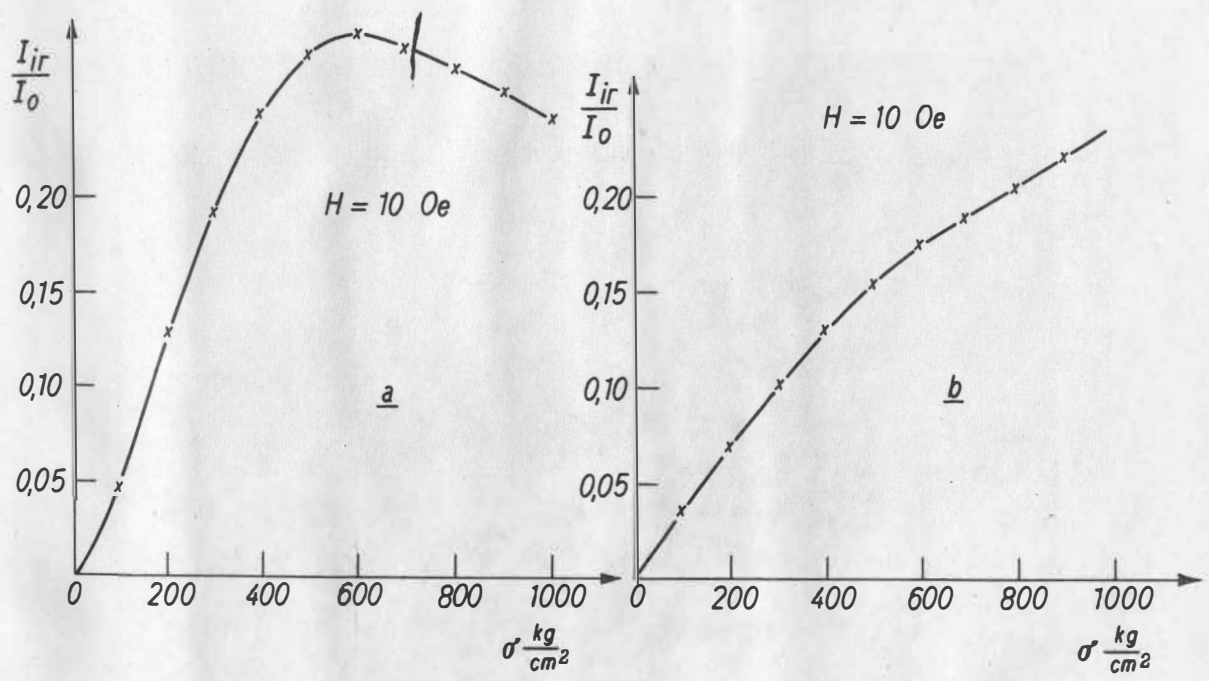
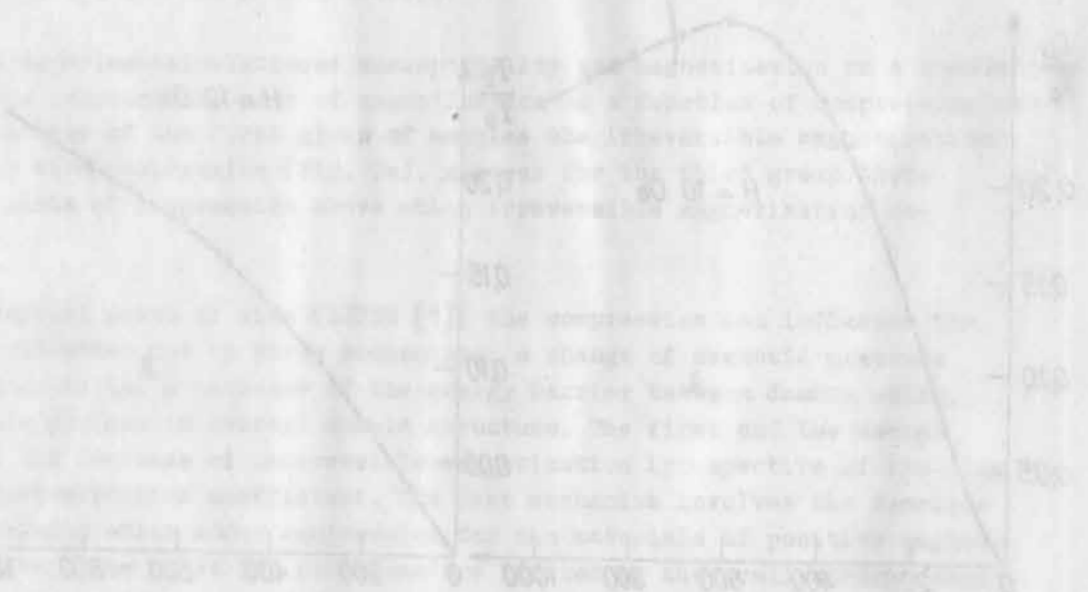
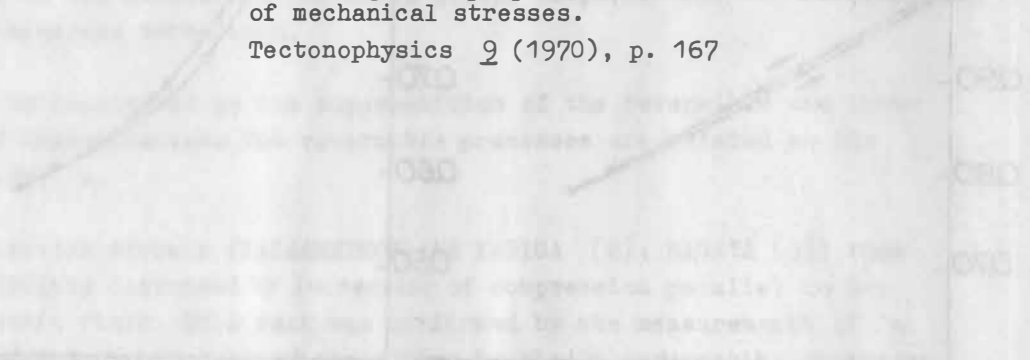


Fig. 7. Dependence of irreversible magnetization on compression; a) first group of samples, b) third group of samples

References

- [1] BIRSS, R.R. Magnetomechanical effects in the Rayleigh region. IEEE Trans. Magn. vol. Mag. 7 (1971) 1, p. 113
- [2] KALASHNIKOV, A.T.; KAPICA, S.P. Magnitnaya vospriimchivost' gornyx porod pri uprugikh napryazheniyakh. Izv. AN SSSR 86 (1952), p. 521
- [3] NAGATA, T. Basic magnetic properties of rocks under the effects of mechanical stresses. Tectonophysics 9 (1970), p. 167



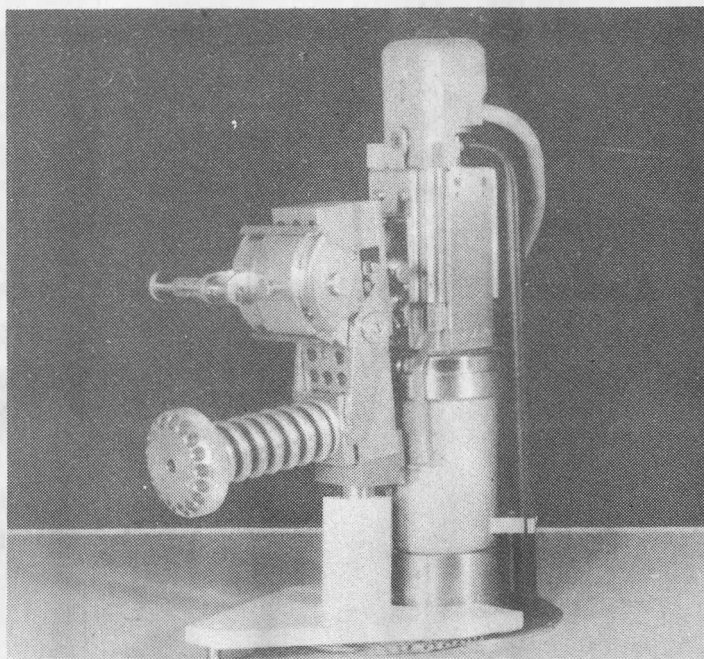


Abb. 5

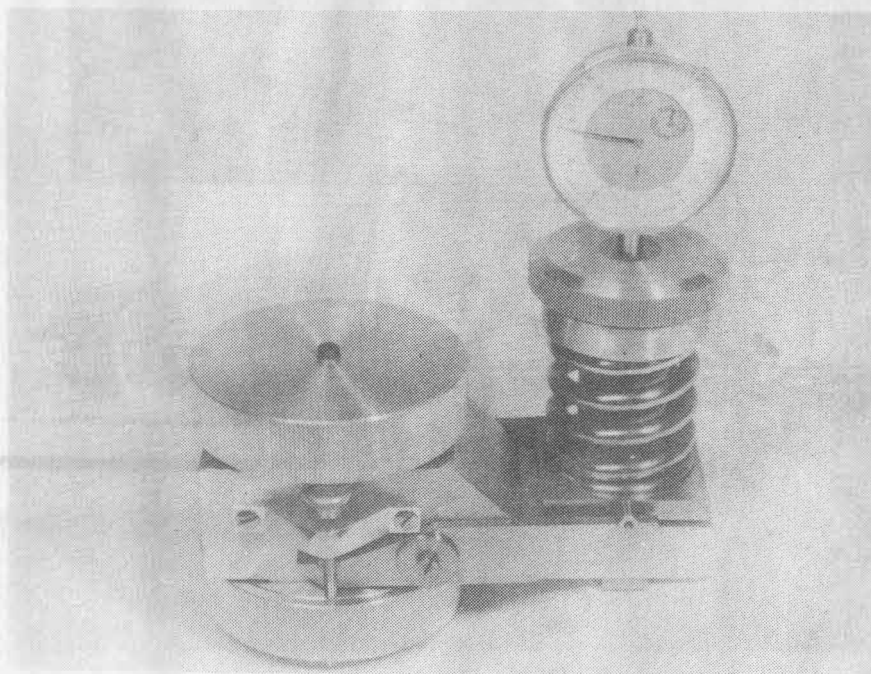


Abb. 6

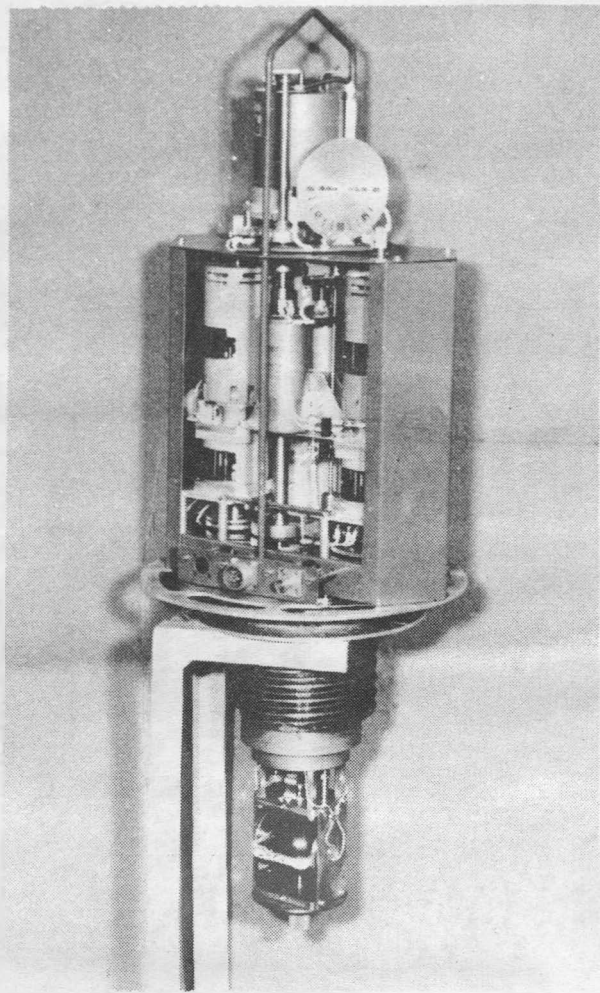


Fig. 2

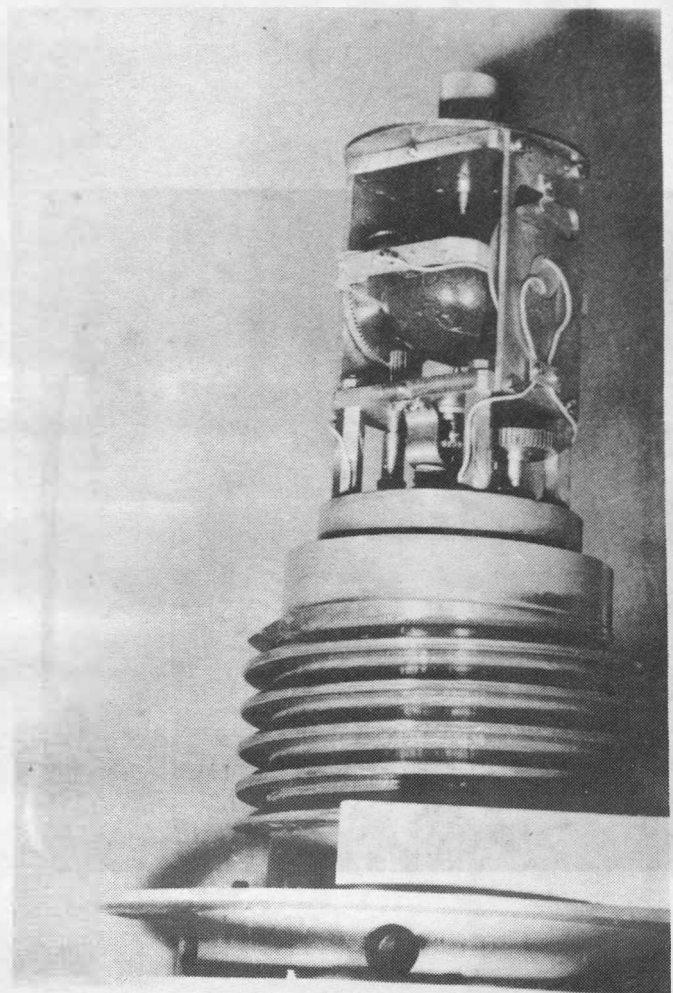


Fig. 3

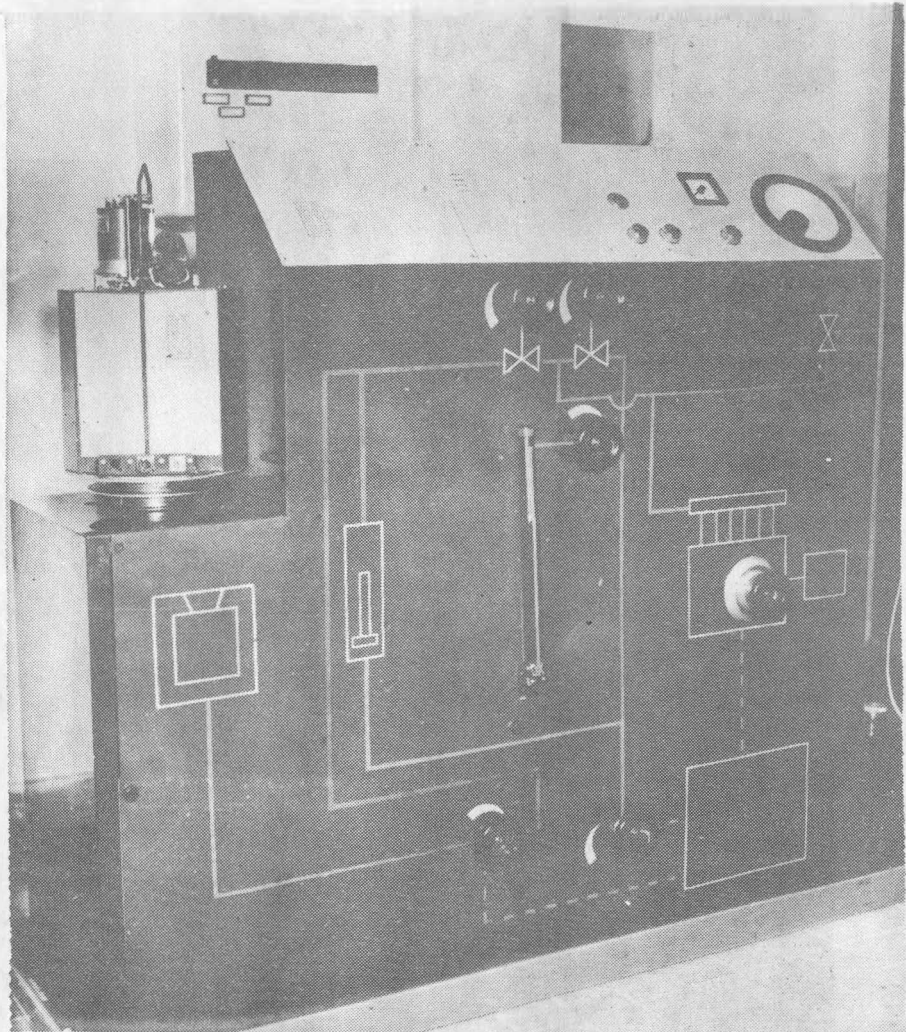


Fig. 5

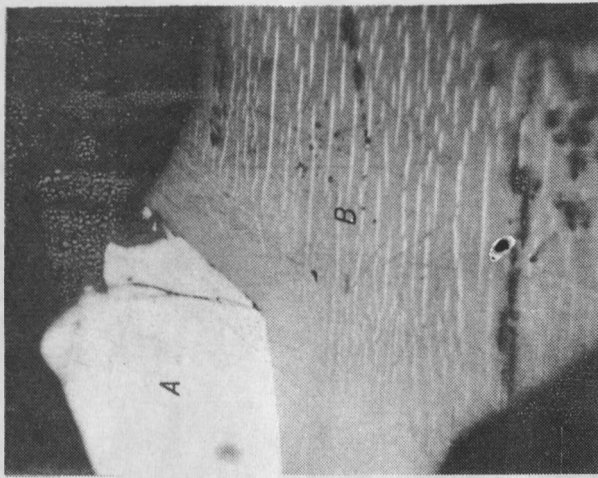


FIG. 1c

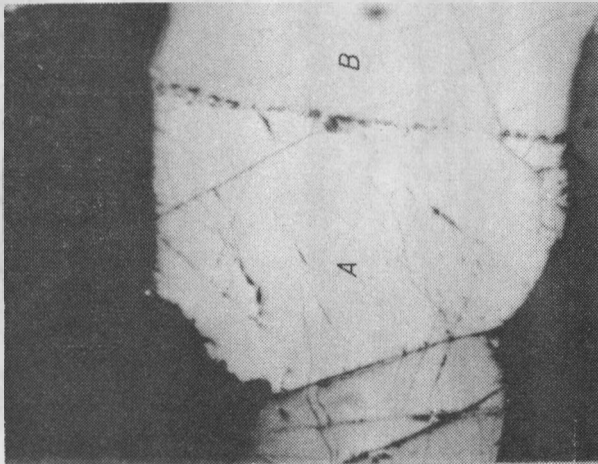


FIG. 1b

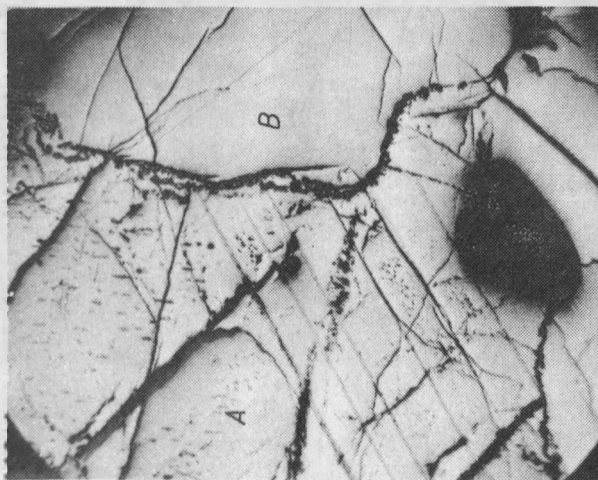


FIG. 1a