

M.Manko - E.Hinze - G.Will

"Die elektrische Leitfähigkeit und ihre Frequenzabhängigkeit gemessen an synthetischen und natürlichen Olivinen"

Seit man versucht, im Rahmen der elektromagnetischen Tiefenforschung das Temperaturprofil der Erde zu erhalten, stellen Labor-messungen der elektrischen Leitfähigkeit an den gesteinsbildenden Mineralien, die den Erdmantel repräsentieren, eine wichtige Ergänzung der in-situ-Messungen dar. Von diesen Mineralien nehmen die Olivine der Mischkristallreihe $(Mg, Fe)_2SiO_4$ eine Vorrangstellung ein (Ringwood, 1975).

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ der Olivine wird wie bei allen Isolatoren allein durch die Art und Konzentration der Störstellen im Kristallgitter bestimmt. Gemäß den unterschiedlichen Arten von Punktfehlern läßt sich die gemessene Gesamtleitfähigkeit als Summe von Teilleitfähigkeiten schreiben. Es gilt:

$$\begin{aligned}\sigma &= \sum_i q_i [i] u_i \\ &= e[e'] u_e + e[h'] u_h + \sum_k q_k [k] u_k\end{aligned}\quad (1)$$

q_i Ladung eines Punktfehlers vom Typ i bzgl. des neutralen Kristallgitters

i Konzentration der Punktfehler i

e Elementarladung

$[e']$, $[h']$, $[k]$ Konzentration der freien Elektronen, der Defekt-elektronen, der Ionenfehlstellen

u_i Beweglichkeit des Punktfehlers i (= Geschwindigkeit pro Einheit des elektrischen Feldes)

Unter der Annahme, daß die einzelnen Punktfehler untereinander kaum wechselwirken, ist deren Beweglichkeit von der Konzentration der Fehlstellen unabhängig. Wegen der Unterschiede in den Bildungs-enthalpien für die einzelnen Punktfehler, betragen die Unterschiede ihrer Konzentrationen oft mehrere Größenordnungen. Dies ist von Vorteil und führt dazu, daß die elektrische Leitfähigkeit einer bestimmten Substanz im Wesentlichen durch die in ihr vorherrschenden Punktfehlerkonzentration bestimmt wird und ihr proportional ist.

Die Summe aller Punktfehlerstellen bilden ein thermodynamisches System, das sich mit dem aus n Komponenten aufgebauten Kristall im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Zur Erfüllung der

Gibbschen Phasenregel müssen dann außer Temperatur T und Gesamtdruck P noch n-1 chemische Aktivitäten a_i definiert sein.

Die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit läßt sich für die Olivine durch folgende Gleichung beschreiben:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (2)$$

E_a Aktivierungsenergie für die Bildung und/oder die Bewegung eines Punktfehlers

σ_0 spez. Leitfähigkeit für $T \rightarrow \infty$

k Boltzmann - Konstante

In einer log gegen $1/T$ Darstellung erhält man eine Gerade, aus deren Steigung die Aktivierungsenergie E_a und aus deren Achsenabschnitt σ_0 berechnet werden kann. Oft kann der Verlauf der Meßpunkte nur abschnittsweise durch eine Gerade angenähert werden. Dies ist ein Hinweis auf unterschiedliche und wechselnde Leitungsmechanismen in den jeweiligen Temperaturbereichen.

Da der Olivin aus maximal vier Komponenten ($MgO-Fe-O-SiO_2$) aufgebaut ist, müssen zur Definition des thermodynamischen Gleichgewichts außer dem Gesamtdruck P bis zu drei chemische Aktivitäten a_i bei $\sigma(T)$ -Messungen festgehalten werden. Die theoretische Abhängigkeit der Konzentration eines Punktfehlers k von den verschiedenen Aktivitäten läßt sich über alle mit k verknüpften Fehlstellenreaktionsgleichungen und über Elektroneutralitätsbedingungen ableiten. Für die Olivinmischkristalle ergeben sich Gleichungen folgender Art (Stocker - Smyth, 1978):

$$[k] = \prod_i K_i^{r_i} [Fe_{Mg}^x]^q a_{En}^s pO_2^m \quad (3)$$

Hierin ist K_i die Gleichgewichtskonstante für eine einzelne Fehlstellenreaktion; Fe_{Mg}^x gehört zur Struktur des Olivins und stellt ein zweiwertiges Eisenion auf einem Mg-Platz dar (Kröger'sche Symbolik; Kröger, 1964); a_{En} ist die Aktivität des Enstatits $MgSiO_3$. Die Exponenten r_i , q , s und m hängen vom dominierenden Punktfehlertyp und der Elektroneutralitätsbedingung ab. Die Werte für s und m sind in Stocker und Smyth (1978) aufgelistet. Bei den eisenhaltigen Mischkristallen nimmt man wegen des möglichen Valenzwechsels $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+}$ bei hohem pO_2 -Wert eine Defektelektronenleitung, bei niedrigem Elektronenleitung an. Es ergeben sich dann für die Elektronen- bzw. Defektelektronenkonzentration folgende Proportionalitäten:

$$a) [e'] \sim a_{En}^{-1/3} pO_2^{-1/6} \quad b) [h'] \sim a_{En}^{1/3} pO_2^{1/6} \quad (4)$$

Leitfähigkeiten werden mit Wechsellspannungsmethoden gemessen und es entsteht die Frage inwieweit die elektrische Leitfähigkeit von der Stärke und der Frequenz des auf die Probe wirkenden elektrischen Feldes abhängig ist. Diese Frage ist zu überprüfen. Wie man aus Strommessungen bei unterschiedlich hohen Spannungen nachweisen kann, sind die Olivine zu den linearen Dielektrika zu zählen, d.h. es gilt das Ohmsche Gesetz. Eine Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von der Stärke des angelegten Feldes ist somit nicht vorhanden. Eine Abhängigkeit von der Frequenz kann jedoch nicht ausgeschlossen werden.

Nach der in Gleichung (1) gegebenen Definition der elektrischen Leitfähigkeit sollte σ bei Gleichstrom gemessen werden. Dies scheitert jedoch an Polarisationserscheinungen besonders an der Grenzschicht Elektrode - Probe. Man ist deshalb zu Wechselstrommessungen übergegangen. Dann muß man allerdings auf Grund von Induktions- und Polarisationsprozessen mit einer Frequenzabhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit rechnen.

Im folgenden werden zunächst Ergebnisse aus Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an natürlichen Olivinen in Abhängigkeit von der Temperatur bei 10 kbar berichtet. Die Meßtechnik und der Aufbau der verwendeten Festkörperzelle wurde auf der letzten Tagung in Neustadt von Herrn E.Hinze beschrieben. (Hinze-Cemič-Will, 1978; Cemič-Hinze-Will, 1978; Cemič-Will-Hinze, 1980).

Als natürliche Olivine wurden polykristalline Proben einer Peridotitknolle des Dreiser Weiher, Eifel und Einkristalle aus San Carlos, Arizona (USA), verwendet. Die chemische Zusammensetzung wurde mit der Mikrosonde ermittelt. (Tabelle 1). Danach läßt sich für beide Olivine ein Anteil von etwa 10-mol-% Fayalit errechnen, d.h. 90% Forsterit = Fo90.

Tabelle 1: Zusammensetzung der natürlichen Olivinproben

	Dreiser Weiher Eifel, Germany	San Carlos Arizona, USA
SiO ₂	40.9	41.7
MgO	48.9	48.5
FeO	9.91	9.99
MnO	0.13	0.10
CaO	0.14	0.08
Cr ₂ O ₃	—	0.02
Al ₂ O ₃	—	0.02
TiO ₂	—	— ^{*)}
SiO	(0.25-0.4) ^{*)}	— ^{*)}
H ₂ O	0.03	0.01

^{*)}nicht bestimmt worden. Angegebener Bereich aus anderen Proben.

In Abb.1 sind die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an natürlichen Olivinen des Dreiser Weiher den Ergebnissen aus Messungen an synthetischen Olivinproben (Cemič-Will-Hinze, 1980) der Zusammensetzung Fo90 gegenübergestellt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken durchgeführt wie sie durch die drei Puffermischungen a) Fayalit, Quarz,

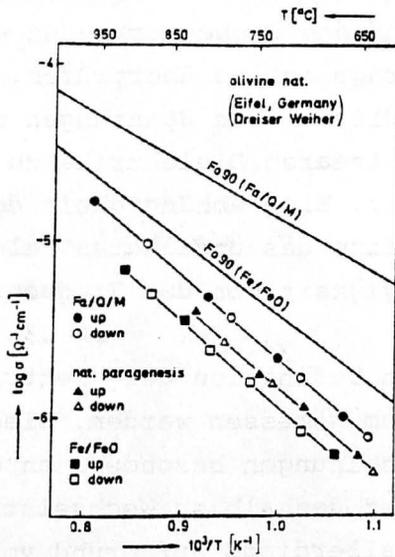


Abb.1 Elektrische Leitfähigkeit der Olivine vom Dreiser Weiher (Eifel) bei 10 kbar. Die beiden oberen Geraden zeigen die Daten für synthetische Olivine Fo90 (Cemič-Will-Hinze, 1980)

Magnetit (Fa/Q/M), b) Fe/FeO und c) natürliche Paragenese vorgegeben werden. Der Fa/Q/M-Puffer erzeugt bei gleicher Temperatur einen höheren Sauerstoffpartialdruck als der Fe/FeO-Puffer. Beide liegen aber im Stabilitätsfeld des Olivins (Nitsan, 1974; Duba-Boland-Ringwood 1973).

Die Ergebnisse zeigen, daß die σ -Werte für natürliche Olivine ungefähr eine halbe Größenordnung niedriger liegen als die σ -Werte der synthetischen Produkte. Die größere Steigung der Geraden bei den natürlichen Olivinen deutet auf eine höhere Aktivierungsenergie als bei den synthetischen Olivinen hin. Weiterhin sieht man, daß in dem untersuchten Temperaturbereich der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks auf die Leitfähigkeit des natürlichen Olivins nicht so deutlich ist.

Die Messung am San Carlos Einkristall längs $\langle 100 \rangle$ ergab bei jeweils gleicher Pufferung eine nur halb so große Leitfähigkeit gegenüber den σ -Werten des Olivins vom Dreiser Weiher (Abb.2). Die Aktivierungsenergie ist geringfügig kleiner. Duba und Nicholls (1973) stellten bei ähnlichen Messungen an San Carlos Olivinen oberhalb von 950°C eine um ungefähr drei Größenordnungen sinkende irreversible Leitfähigkeitsänderung fest, die sie auf eine Reduktion des in diesem Olivin relativ hohen Anteils an Fe^{3+} -Ionen zurückführten. Danach erhielten sie für Temperaturen bis zu 1350°C eine reproduzierbare Leitfähigkeitskurve, die um fast zwei Größenordnungen unter unserer Geraden liegt. Die Messungen am Olivinkristall erfordern pro Meßpunkt sehr lange Einstellzeiten um das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen. Abb.3 zeigt als Beispiel, wie der Leitwert des Einkristalls einer Temperaturänderung von 727°C auf 797°C und von 797°C auf 727°C folgt und sich dabei jeweils über einen Zeitraum von mehreren Stunden all-

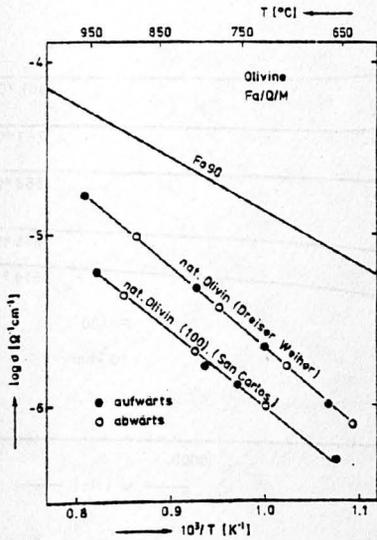


Abb.2 Elektrische Leitfähigkeit eines Olivineinkristalls aus San Carlos, Arizona, im Vergleich mit der Leitfähigkeit des Dreiser-Weiher-Olivins und einer synth. Probe

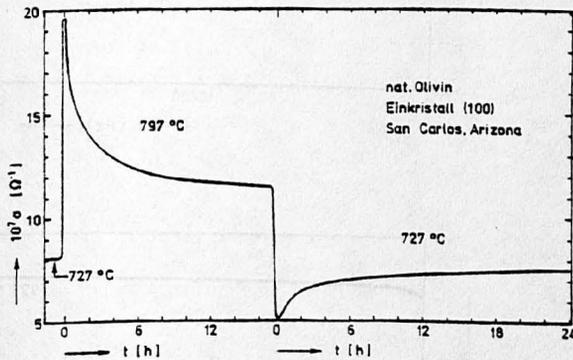


Abb.3 Zeitlicher Verlauf des elektrischen Leitwerts eines Olivineinkristalls (San Carlos) bei Temperaturänderungen.

mählich einem Sättigungswert nähert der der Wiederherstellung eines Gleichgewichts entsprechen mag. Außerdem wird aus diesem Beispiel deutlich in welchem Maße man eine Reproduzierbarkeit eines Leitwerts bei der gleichen Temperatur (hier 727°C) erwarten darf.

Um den Einfluß der Meßfrequenz zu überprüfen, zeigen wir in einer Darstellung $\log \sigma$ gegen γ = Frequenz in den Abb.4a-c den Einfluß der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit der Olivine. Bei Forsterit Fo100 (Abb.4a) erkennt man für Temperaturen unterhalb von $\approx 600^\circ\text{C}$ ein Ansteigen der Leitfähigkeit mit der Frequenz, wobei besonders im Frequenzbereich unterhalb $\approx 1000\text{ Hz}$ ein starkes Ansteigen von σ feststellbar

ist. Mit steigender Temperatur wird dieser Anstieg geringer. Bei Temperaturen oberhalb $\approx 600^\circ\text{C}$ fällt die Leitfähigkeit mit wachsender Frequenz. Ab bestimmten, offenbar mit der Temperatur steigenden Frequenzen wird σ nahezu frequenzunabhängig.

Gegenüber dem Frequenzverhalten von bei Fo100 erhält man bei σ Fayalit (Fo0) ein völlig

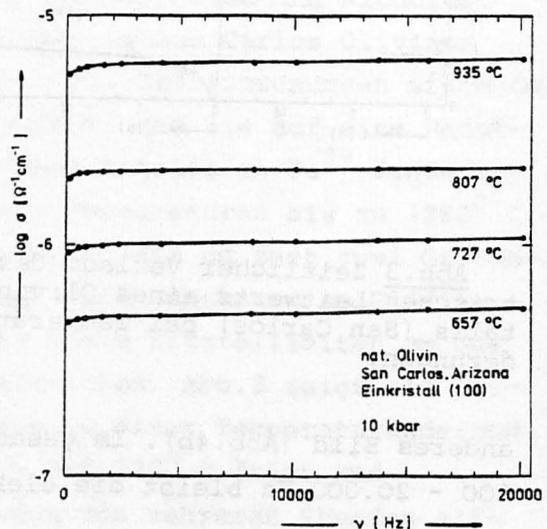
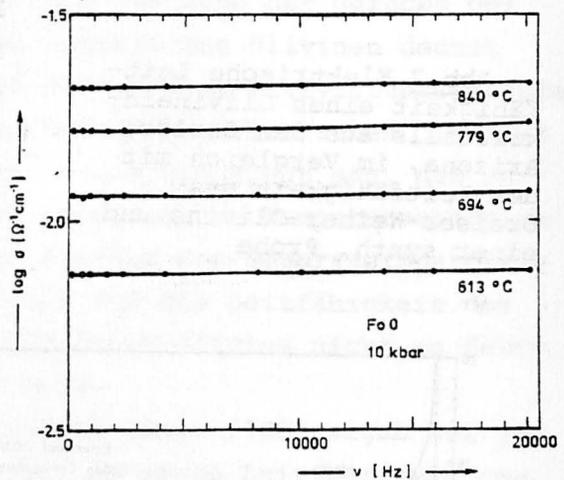
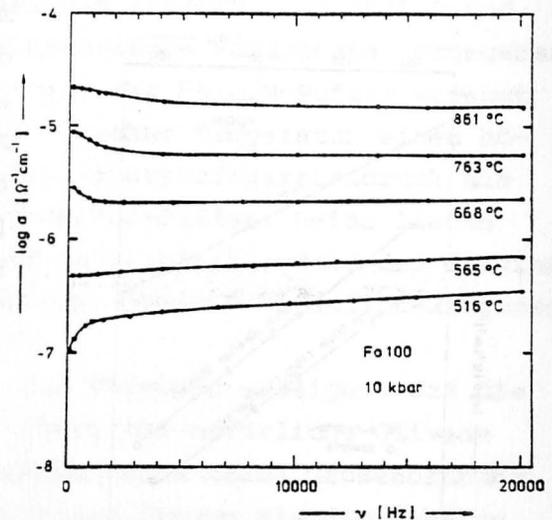
anderes Bild (Abb.4b). Im gesamten untersuchten Frequenzbereich 100 - 20.000 Hz bleibt die elektrische Leitfähigkeit von der Fre-

Abb.4 Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Olivinen unterschiedlicher Zusammensetzung a) bei Forsterit b) bei Fayalit und c) bei natürlichem Olivin aus San Carlos, Arizona

quenz des angelegten Feldes unbeeinflusst. Erst ab ca. 700°C ist ein geringes Ansteigen von σ mit wachsendem ν feststellbar.

Die Ergebnisse aus Messungen am natürlichen Einkristall des San Carlos Olivin Fo90 (Abb.4c) zeigen im untersuchten Temperaturbereich eine leicht positive Steigung und verlaufen nahezu parallel zueinander. Deutlich sind für Frequenzen unter 1kHz geringere Leitfähigkeitswerte zu sehen als im restlichen Frequenzbereich.

Wie vorne ausgeführt wurde ist eine Interpretation der Leitfähigkeitsdaten nur dann möglich, wenn das thermodynamische Gleichgewicht durch die Fixierung aller Freiheitsgrade des Kristalls definiert wird. Bei den Messungen an synthetischen Olivinen (Fo90 in Abb.1 und 2) scheint dies durch die richtige Pufferung und durch die Wahl von Enstatit als Nachbarphase gelungen



zu sein. Aus bekannten pO_2 (T,P) Beziehungen für die verwendeten Puffer Fa/Q/M und Fe/FeO (Eugster-Wones, 1962; Wones-Gilbert, 1969) und dem Vergleich der Leitfähigkeiten des mit der jeweiligen Mischung gepufferten Olivins ist es möglich (Hinze-Cemič-Will, 1978; Cemič-Will-Hinze, 1980), eine pO_2 -Abhängigkeit der Leitfähigkeit abzuleiten, die tatsächlich die geforderte Proportionalität zu $pO_2^{+1/6}$ ergibt. Nach Gleichung (4) läßt dies auf Defektelektronenleitung schließen.

Bei den natürlichen Olivinen muß mit einer Abweichung des stöchiometrischen Kationen : Anionen-Verhältnisses von 2:1 gerechnet werden, da sie wahrscheinlich im Gleichgewicht mit Enstatit gewachsen sind. Damit wird die Aktivität des Enstatits anders als in der stöchiometrischen Zusammensetzung kleiner als eins sein ($a_{En} < 1$), und daraus wäre nach Gleichung (4b) die niedrigere Leitfähigkeit der natürlichen Olivine erklärbar. Da aber außer dem Sauerstoffpartialdruck auch a_{En} temperaturabhängig wird, ist die Lage der Leitfähigkeitskurven für verschiedene Puffermischungen nicht mehr allein durch den eingestellten Sauerstoffpartialdruck bestimmt. Die nach Abb.1 geringe Wirkung der pO_2 -Puffer auf die elektrische Leitfähigkeit des Dreiser Weiher Olivins würde diese Annahme bestätigen.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse von Messungen der Frequenzabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit von Olivinen verschiedener Zusammensetzungen, daß bei eisenarmen Olivinen die Frequenzabhängigkeit von σ nicht vernachlässigt werden kann. Der starke Frequenzeinfluß beim reinen Forsterit, verbunden mit einer starken Temperaturabhängigkeit des Frequenzgangs, lassen einen Vergleich der Aktivierungsenergien, die aus σ -Messungen verschiedener Frequenz stammen, fragwürdig erscheinen. Jedoch kann die unterschiedliche Weise, in der eisenhaltige Olivine und Mg_2SiO_4 auf die Frequenzänderung von σ reagieren, unter Hinzunahme der Temperaturabhängigkeit als Indiz gewertet werden, daß in Forsterit Ionen und in den anderen Olivinen Elektronen bzw. Defektelektronen die Majoritätsladungsträger bilden.

Literatur:

Cemič, L.; Hinze, E.; Will, G.: Messungen der elektrischen Leitfähigkeit bei kontrollierten Sauerstoffaktivitäten in Druckapparaturen mit festen Druckübertragungsmedien; High-Temp.-High-Press. (1978), vol.10, 469-472.

Cemič, L.; Will, G.; Hinze, E.: Electrical Conductivity Measurements on Olivines $Mg_2SiO_4 - Fe_2SiO_4$ under Defined Thermodynamical Conditions (1980); Phys.Chem.Minerals (1980) in Druck.

Duba, A.; Boland, J.N.; Ringwood, A.E.: Electrical Conductivity of Pyroxene; J.Geol., 81, 1973, 727-735.

Duba, A.; Nicholls, I.A.: The Influence of Oxidation State on The Electrical Conductivity of Olivines; Earth Plan.Sci.Let., 18, 1973, 59-64.

Eugster, H.P.; Wones, D.R.: Stability of the ferrogenous biotite, annite, J.Petrol., 3, 1962, 82-125.

Hinze, E.; Cemič, L.; Will, G.: Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Olivinen und Diopsiden bei definierten thermodynamischen Bedingungen. In Protokoll zum Kolloquium "Elektromagnetische Tiefenforschung", Neustadt/Weinstraße, 11.-13.April 1978, 9-14. Herausgegeben von V.Haak und J.Homilius.

Kröger, F.A.: The chemistry of imperfect crystals. Amsterdam: North Holland Publishing Co., 1964.

Nitsan, U.: Stability Field of Olivine with Respect to Oxidation and Reduction; J.Geo.Res., Vol.79, Nr.5; 1974, 706-711.

Ringwood, A.E.: Composition and Petrology of the Earth Mantle, McGraw Hill, New York, 1975.

Stocker, R.L.; Smyth, D.M.: Effect of enstatite activity and oxygen partial pressure on the point-defect chemistry of olivine, Phys.Earth Plan.Int., 16, 1978, 145-156.

Wones, D.R.; Gilbert, M.C.: The fayalite-magnetite-quartz-assemblage between 600° and 800° C, Am.J.Sci. 267A, 1969, 480-488.