

E. Hinze, L. Cemič, G. Will, Bonn

"Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an Olivinen und Diopsiden bei definierten thermodynamischen Bedingungen"

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine der direkt zugänglichen Materialgrößen des Erdmantels. Für eine Interpretation von Ergebnissen geoelektrischer Messungen können Kenntnisse über die elektrische Leitfähigkeit einzelner Komponenten des Stoffbestandes nützlich sein. Aus diesem Grunde besteht großes Interesse an entsprechenden Labordaten der Minerale, die für den Erdmantel repräsentativ sind.

Die elektrische Gesamtleitfähigkeit der hier interessierenden Stoffe setzt sich aus ihren Ionen-, Defektelektronen- und Überschusselektronen-Teilleitfähigkeiten zusammen.

$$\sigma = \sum_i c_i q_i \nu_i + p h \nu_h + n e \nu_e \quad (1)$$

Hier bedeuten c_i = Konzentration der Ionenfehlstellen der i -ten Art, q_i = ihre Ladung, ν_i = ihre Beweglichkeit, h = Defektelektronen, p = ihre Konzentration, e = Elektronen, n = ihre Konzentration. Für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gilt die Gleichung:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left\{ -E_A / kT \right\} \quad (2)$$

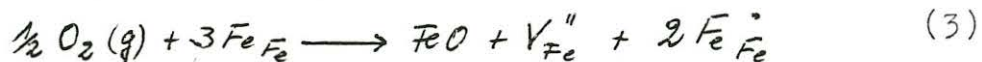
E_A = Aktivierungsenergie. Sie ist die Summe aus der Aktivierungsenergie E_F für die Bildung einer Fehlstelle und der Aktivierungsenergie E_m für die Bewegung einer schon vorhandenen Fehlstelle, k = Boltzmann-Konstante, T = absolute Temperatur (σ_0 = Leitfähigkeit bei $T = \infty$).

Die Konzentrationen der Punktfehler sind nur in streng stöchiometrischen Verbindungen allein durch die Variablen Druck und Temperatur festgelegt. In Kristallen mit engem Homogenitätsbereich, den sog. geordneten Mischphasen, müssen auch die chemischen Aktivitäten der an der Verbindung beteiligten Komponenten als weitere unabhängige Variablen berücksichtigt werden. Ihre Anzahl ist nach der Gibb'schen Phasenregel $n-1$.

Aufgrund unterschiedlicher Bildungsenthalpien für verschiedene Fehlstellenarten herrscht im thermodynamischen Gleichgewicht gewöhnlich ein Fehlstellentypus vor. Man unterscheidet dann zwischen Majoritäts- und Minoritätsfehlern. Die Minoritätsfehler können in den Bilanzgleichungen meistens vernachlässigt werden,

so daß die an sich komplizierte Gleichgewichtsbeschreibung stark vereinfacht wird.

So sind beim Fayalit, Fe_2SiO_4 , der reinen Eisenkomponente des Olivinsystems wegen des leichten Valenzwechsels Fe^{2+} Fe^{3+} die Eisenleerstellen und Defektelektronen als Majoritätsfehler zu erwarten. Da die Beweglichkeit der Elektronenlöcher um einen Faktor 10^3 größer ist als die Beweglichkeit der Fe-Ionen, sind die vorhandenen Ionenfehlstellen für die Leitfähigkeit nicht ausschlaggebend und können vernachlässigt werden. Demzufolge müssen wir uns mit der Konzentration der Defektelektronen in Abhängigkeit von den thermodynamischen Parametern befassen: Dazu betrachten wir die Reaktion des Fayalits mit dem Sauerstoff der Umgebung. Diese Reaktion kann durch die chemische Gleichung (3) beschrieben werden (BUENING u. BUSECK, 1973; GRESKOVICH u. SCHMALZRIED, 1970; SOCKEL, 1974)



In ihr wird die Kröger'sche Fehlstellensymbolik verwendet. Es bedeuten: $\text{O}_2(\text{g})$ = Sauerstoff der umgebenden Gasphase, Fe_{Fe} = zweiwertige Eisenionen auf regulären Gitterplätzen, FeO = das im Fayalitgitter gelöste Eisenoxid, V_{Fe}'' = zweifach ionisierte Fehlstelle auf regulärem Eisengitterplatz und $\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet$ ist ein Fe^{3+} -Ion bzw. ein positiv geladenes Elektronenloch auf regulärem Eisengitterplatz. Die Elektroneutralitätsbedingung verlangt:

$$x_{\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet} = 2 x_{V_{\text{Fe}}''} \quad (4)$$

wenn x für die Konzentration der Fehler steht. Die Gleichgewichtskonstante für die Einbaureaktion des Sauerstoffs in den Fayalit lautet entsprechend der Gleichung (5) für P und T = const.:

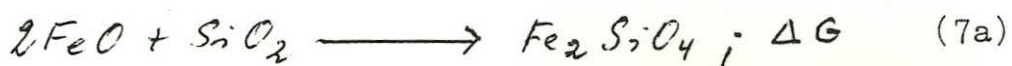
$$K = \frac{x_{\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet}^3 \cdot a_{\text{FeO}}}{2 p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (5)$$

Nach der Konzentration der Defektelektronen aufgelöst, ergibt sich Gleichung (6)

$$x_{\text{Fe}_{\text{Fe}}^\bullet} = \left(\frac{2K}{a_{\text{FeO}}} \right)^{1/3} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (6)$$

Die Aktivität des FeO kann nach der Gleichung (7)

$$a_{\text{FeO}} = \exp. \left\{ \frac{\Delta G}{2RT} \right\} \quad (7)$$



gerechnet werden, wenn die freie Bildungsenthalpie ΔG für Fayalits entsprechend der Reaktionsgleichung (7a) aus den Oxiden FeO und SiO_2 mit SiO_2 -Überschuß bekannt ist. In diesem Fall läßt sich die Aktivität des FeO mit in die Gleichgewichtskonstante einbeziehen und es ergibt sich die Gleichung (8)

$$x_{\text{Fe}_{\text{Fe}}} = K' \cdot p_{\text{O}_2}^{1/6} \quad (8)$$

Danach ist die Konzentration der Defektelektronen direkt proportional der 6. Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck. Wie eingangs gesagt wurde, trägt im Fayalit die Defektelektronenleitung den Hauptteil an der Gesamtleitfähigkeit; somit ist zu erwarten, daß bei konstanter Temperatur und konstantem Gesamtdruck auch die Leitfähigkeit der 6. Wurzel des Sauerstoffpartialdruckes proportional sein wird.

Für die Forsterit/Fayalit-Mischkristalle gilt im Prinzip dasselbe. Der Unterschied besteht lediglich darin, daß hier die Konzentration des Eisens auf den regulären Eisenplätzen nicht mehr 1 sondern in Analogie zu GRESKOVICH u. SCHMALZRIED, 1970

$$x_{\text{Fe}_{\text{Fe}}} = 1 - x_{\text{Mg}_2\text{SiO}_4} \quad (9)$$

beträgt. Die Aktivität des FeO in den Mischkristallen kann in guter Näherung mit dem Ansatz

$$a_{\text{FeO}} = a_{\text{FeO}}^0 \cdot x_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} \quad (10)$$

beschrieben werden.

a_{FeO}^0 = Aktivität des FeO im reinen Fayalit. Sie läßt sich nach der bereits beschriebenen Art ermitteln. Somit ist für konstante Temperatur, konstanten Gesamtdruck und konstante Zusammensetzung der Mischkristalle die Fe^{3+} -Konzentration und damit auch die Leitfähigkeit ebenfalls der 6. Wurzel aus dem Sauerstoffpartialdruck proportional und daraus folgt, daß Leitfähigkeitsmessungen an Olivinen nur dann zu aussagefähigen Ergebnissen führen, wenn während der Messung neben Druck und Temperatur auch der Sauerstoffpartialdruck und die Aktivität einer binären Komponente kontrolliert bzw. konstant gehalten werden kann. Diese Forderung verlangt einen komplizierten Aufbau der Meßzelle, der je nach Probenzusammensetzung variiert werden muß.

Der Druckeinsetz besteht aus ineinandergesteckten Röhren aus Steinsalz, Ergansmasse und Graphit. Durch Steinsalz soll eine möglichst homogene Druckverteilung auf die Meßzelle gewährleistet werden. Der Graphitofen wird je nach Bedarf durch einen aus Platin ersetzt. In der Mitte befindet sich die eigentliche

Meßzelle. Die Probe wird zusammen mit den elektrischen Anschlüssen in das Probenmaterial selbst oder alternativ in eine Phase eingebettet, die bei den vorgegebenen Druck- und Temperaturbedingungen mit der Probe im thermodynamischen Gleichgewicht steht. Die Elektroden bestehen in der Regel aus einer Puffermischung, die für einen definierten Sauerstoffpartialdruck sorgt. Nur wenn der Puffer nicht gut leitend ist, z.B. wenn er keinen metallischen Bestandteil enthält, wird der Puffermischung ein in Bezug auf die Probe und das Einbettungsmedium inerter Leiter beigegeben. Meist wird dazu Platinpulver benutzt. Um einen chemisch unstatthaften Kontakt der Meßzelle mit den anderen Teilen des Druckeinsatzes zu vermeiden, wurde der gesamte innere Einbau in den Sauerstoffpuffer eingebettet. Hierdurch wird auch zusätzliche Pufferkapazität geschaffen.

In den Fällen, in denen unmittelbarer Kontakt zwischen der Probe und dem Puffermaterial wegen des zu erwartenden Kationenaustausches nicht erlaubt war, z.B. bei allen Messungen an Forsterit/Fayalit-Mischkristallen, wurde zwischen Probe und Puffer noch eine sehr dünne Palladiumfolie eingesetzt, durch die der Sauerstoff relativ gut hindurchdiffundieren kann. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, z.B. für das Gleichgewicht Eisen-Wüstit, konnte die Palladiumfolie nicht benutzt werden, da sie mit Eisen legieren würde. Die Pufferteile sind dann schichtartig gepreßt: Zur Probenseite hin das metallische Eisen, außen die weiteren Komponenten des Puffers.

Da die Widerstände der Probe und die sie umgebenden Materialien in der gleichen Größenordnung liegen, läßt sich die gewöhnliche Kondensatorenordnung für die Leitfähigkeitsmessung nicht verwenden. Durch das über den Probenbereich hinausreichende elektrische Feld würde zwischen den Elektroden ein Strom durch die Probenumgebung fließen. Die Anwendung der Thomsen'schen Schutz-

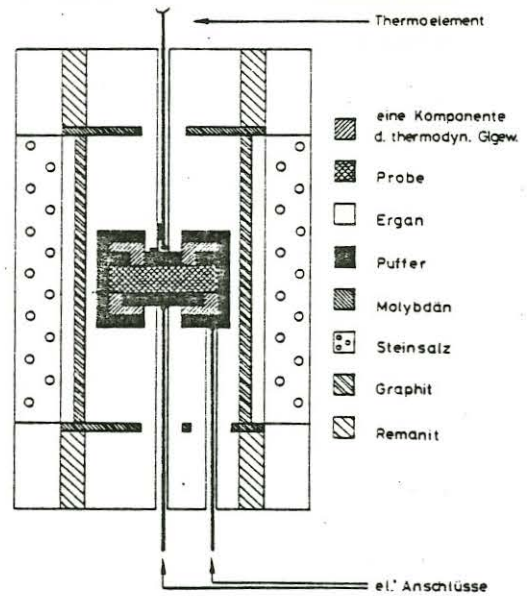


Abb. 1: Hochdruck-Hochtemperatureinsatz mit Meßzelle

ringanordnung läßt diese Schwierigkeit überwinden (KIRFEL u. NEUHAUS, 1971). Die Messungen wurden mit Wechselstrom bei Frequenzen von 1,5 kHz mit Hilfe einer Wayne-Kerr-Brücke bzw. mit Hilfe eines Lock-in-Verstärkers durchgeführt. (CEMIČ, L., HINZE, E. u. WILL, G. 1978). Alle Messungen wurden an synthetischen Olivinen, die aus binären Oxiden hergestellt wurden, ausgeführt. Der Druck betrug in der gesamten Meßreihe 10 kb. In Abb. 2 sind die Meßergebnisse zusammengestellt. Die Gerade für 90% Forsterit verläuft bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck fast parallel zu dem unteren Ast der Kurve von reinem Forsterit. Steigende pO_2 -Drücke und steigende Fa-Gehalte erhöhen die Leitfähigkeit und verringern die Steigung der Geraden, bewirken aber eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie. Eine Verlängerung der Kurven $\lg \sigma / T$ -Geraden würde für Olivine mit einem Fa-Gehalt bis 20 Mol% den steileren Ast der Kurve für den reinen Forsterit treffen.

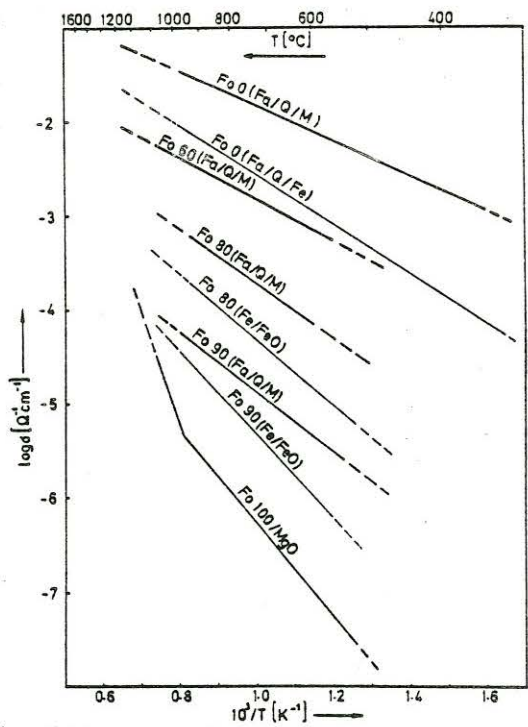


Abb. 2: Elektrische Leitfähigkeit an Olivinen der Reihe Forsterit (Fo), Fayalit (Fa) bei unterschiedlichen pO_2 . Gesamtdruck $p = 10$ kbar.

Oberhalb dieser Temperatur ändert sich nach PLUSCHKELL u. ENGELL (1968) noch einmal die Steigung der Geraden für Forsterit. Hier kommen auch bei ihm Anteile von Elektronenleitung hinzu.

Um die Konsistenz der Meßergebnisse zu überprüfen, wurde aus den in Abb. 2 dargestellten Leitfähigkeitsdaten und dem pO_2 für das Gleichgewicht Fayalit (Fa)-Quarz (Q)-Eisen (Fe) der pO_2 (in bar) für das Gleichgewicht Fayalit (Fa)-Quarz (Q)-Magnetit (M) bei $T = 900$ K und $p = 10$ kbar berechnet. Im Falle des reinen Fayalits ergab sich $\log pO_2$ (Fa/Q/M) = -13,36; im Falle des Mischkristalls mit 20 Mol% Fa $\log pO_2$ (Fa/Q/M) = -13,2 und für den Mischkristall mit 10 Mol% Fa $\log pO_2$ (Fa/Q/M) = -13,5. Ein Vergleichswert von SCHWAB u. SÖHNLEIN (1977), der von uns auf 10 kbar korrigiert wurde, beträgt für 900°C $\log pO_2$ (Fa/Q/M) = -13,16. Nach dieser guten Übereinstimmung kann man also feststellen, daß mit

dem vorgeschlagenen Fehlstellenmodell die Leitfähigkeit der Olivine im untersuchten P-T-Bereich richtig beschrieben werden kann. Für die Diopsid-Hedenbergitreihe werden die Experimente durch die weitere Erhöhung der Anzahl der Komponenten um 1 zusätzlich erschwert. Bisher wurden Messungen nur an natürlichem Diopsid vom Dreiser Weiher ausgeführt, der in die Bestandteile seiner natürlichen Paragenese eingebettet war. Für den Temperaturbereich zwischen 500 und 1100 °C ergab sich eine Aktivierungsenergie von 0,78 eV.

Literatur:

- Buessing, D.K. und Buseck, P.R.: Fe-Mg Lattice Diffusion in Olivine. J. Geophys. Res., 78, 6852-6858, 1973.
- Greskovich, C. und Schmalzried, H.: Nonstoichiometry and Electronic Defects in Co_2SiO_4 and in $\text{CoAl}_2\text{O}_4 - \text{MgAl}_2\text{O}_4$ Crystalline Solutions. J. Phys. Chem. Solids, 31, 639-646, 1970.
- Kröger, F.A.: The Chemistry of Imperfect Crystals, Vol. 2, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam, 1974.
- Kirfel, A. und Neuhaus, A.: Messung hoher elektrischer Widerstände in geschlossenen Druckapparaturen. High Temp. - High Pressures, 3, 81-87, 1971.
- Pluschkell, W. und Engell, H.J.: Ionen- und Elektronenleitung im Magnesiumorthosilikat. Ber. Dtsch. Keram. Ges., 45, 388-394, 1968.
- Sockel, H.J.: Defect Structure and Electrical Conductivity of Fe_2SiO_4 . In: Defects and Transport in Oxides, ed. by Schmelzer, M.S. and Jaffe, R.J., Plenum Press, New York 1974. pp 341-355.
- Cemič, L., Hinze, E. und Will, G.: Messung der elektrischen Leitfähigkeit bei kontrollierten Sauerstoffaktivitäten in Druckapparaturen mit festen Druckübertragungsmedien. High Temp. - High Pressures, im Druck.
- Schwab, R.G. und Söhnlein, G.: Homogene und heterogene Redoxgleichgewichte des Fayalits. N. Jb. Miner. Abh. 129, 15-31, 1977.