

Kapitel 6

Diskussion

6.1 Vergleich mit Literaturdaten

Bisher sind die Wärmetransporteigenschaften von Karbonaten nicht vollständig in Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit und in Abhängigkeit von der Orientierung untersucht worden. Außer für das Mineral Calcit sind keine vollständigen Datensätze vorhanden. Für eine große Zahl von Karbonaten wurden bisher die thermischen Eigenschaften nur bei Raumtemperatur bestimmt (Birch and Clark, 1940; Horai and Simmons, 1969 und Horai, 1971). In der Arbeit von Birch and Clark (1940) und Horai and Simmons (1969); Horai (1971) wurden Mineralaggregate untersucht, so dass keine Informationen zur Orientierung erfasst werden konnten.

Trigonale Karbonate

In den Arbeiten von Eucken (1911), Powell and Childs (1972) und Birch and Clark (1940) wurden die Wärmetransporteigenschaften von Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur und der Orientierung untersucht. Die Daten dieser Arbeiten variieren aufgrund der verwendeten untersuchten Messmethode stark. In Abb. 6.1 ist der Vergleich der unterschiedlichen Literaturdaten mit den Ergebnissen dieser Arbeit dargestellt. In den Arbeiten von Eucken (1911) und Powell and Childs (1972) wurden die thermischen Eigenschaften von Calcit, bei 0 und 100 ° C, bestimmt. Die Werte der genannten Publikationen liegen etwas höher als die Messwert dieser Arbeit, aber noch im Bereich der Fehlerbalken. Eucken und Powell and Childs verwendeten die Methode von Eucken (1911), einem Vorläufer der „Divided Bar- Methode“. Bei dieser Methode wird die Probe als Scheibe zwischen zwei Kupferplatten, deren Temperatur konstant gehalten wird, fixiert. Die Untersuchungen von Diment and Pratt erfolgten in monomineralen Gesteinen und werden durch Gesteinseigenschaften, wie Porosität und Wassersättigung beeinflusst. In Gesteinen hängt der Wärmetransport vom Wärmeübergangswiderstand der Korngrenzen, al-

so von der mechanischen Kopplung ab (Gringull and Sandner, 1979). Durch Poren im Gestein kann es zu einer schlechten mechanisch Kopplung zwischen den Mineralkörner kommen, was zu einer Absenkung der Temperaturleitfähigkeit führen kann. Zusätzlich dazu kommt es durch den experimentellen Aufbau zu einen zusätzlichen Wärmeübergangswiderstand zwischen den Kupferplatten und der Probe. Zwischen den Kupferplatten und der Probe besteht ein geringer Zwischenraum, vergleichbar mit einem Riss senkrecht zur Wärmeflussrichtung. Dieser „Riss“ ist mit Luft gefüllt und stellt eine Barriere für den Wärmefluss dar (e.g. Gringull and Sandner (1979), Schilling (1997)). Die mit dieser Methode gewonnen Ergebnisse sind meist geringer als Ergebnisse dieser Studie.

In den Arbeiten von Horai and Simmons (1969) und Horai (1971) wurde für die Messungen die „Nadelprobe“ (von Herzen and Maxwell, 1959) verwendet. Bei dieser Methode werden die Proben (natürliche Mineralaggregate) zu Pulver gemahlen und mit destillierten Wasser vermischt gemessen. Durch die Anwendung dieser Methode wird der Wärmetransport jedoch nicht nur durch die intrinsischen Eigenschaften des Minerals, sondern auch durch die thermischen Eigenschaften der Flüssigkeit beeinflusst. Die mit dieser Methode bestimmten Wärmeleitfähigkeit wurden indirekt durch die Bildung eines Mittelwertes mit Hilfe der Hashin und Shtrikman Grenzen berechnet (Horai and Simmons (1969), Horai (1971)).

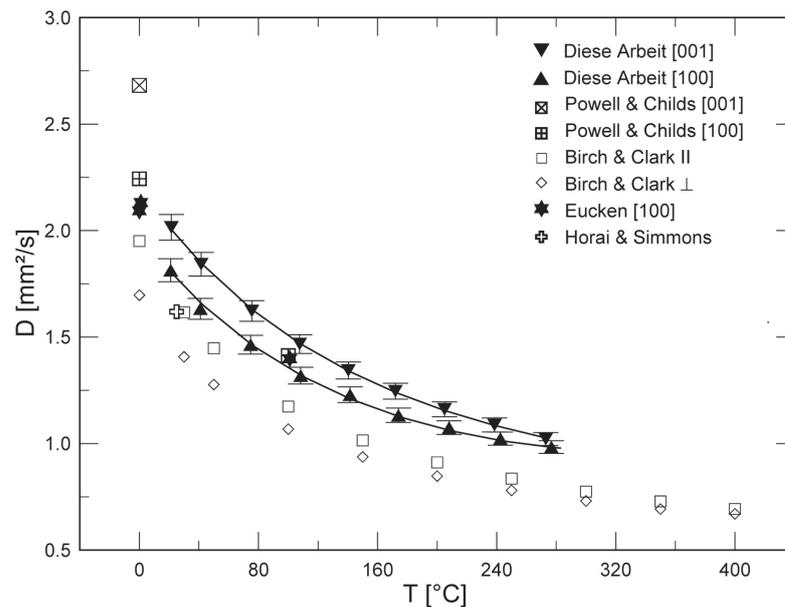


Abbildung 6.1: Vergleich der Literaturdaten des Minerals Calcit (Birch and Clark, 1940; Eucken, 1911; Horai and Simmons, 1969 und Powell and Childs, 1972) mit den Messergebnissen dieser Arbeit. Die durchgezogenen Linien stellen das Ergebnis der Regression nach Roufosse and Klemens (1974).

Auch Birch and Clark (1940) untersuchten Calcit in Abhängigkeit von der Temperatur (bis 400 ° C) und der kristallographischen Orientierung. Birch and Clark verwendeten für ihre Experimente scheibenförmige Proben mit einem direkt aufliegenden kalibrierten Heizer. Auch bei dieser Methode kommt es zu einem zusätzlichen Wärmeübergangswiderstand zwischen dem Heizer und der Probe. Der Raum zwischen Probe und aufgesetzten Heizer stellt einen luftgefüllten Riss dar, der wie eine Barriere für den Wärmefluss wirkt. Die Werte sind geringer als die Werte dieser Arbeit. Auch Horai and Simmons (1969) untersuchten die thermischen Eigenschaften von Calcit. Die Werte entsprechen Mittelwerten und sind geringer als die Messergebnisse dieser Arbeit. Grund dafür können Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung sein.

Für das Mineral Magnesit sind nur Daten bei Raumtemperatur aus den Arbeiten von Horai and Simmons (1969), Birch and Clark (1940) und Diment and Pratt (1988) vorhanden. In Abb. 6.2 ist ein Vergleich zwischen den Ergebnissen dieser Arbeit und denen der Literatur dargestellt. Nur in der Arbeit von Diment and Pratt wurde auf die Anisotropie thermischer Eigenschaften eingegangen, da in Richtung maximaler und minimaler Wärmeleitfähigkeit gemessen wurde. In den Arbeiten von Horai and Simmons und Birch and Clark wurden Mineralaggregate untersucht. Die Werte aus der Literatur sind insgesamt niedriger als die Messergebnisse dieser Arbeit.

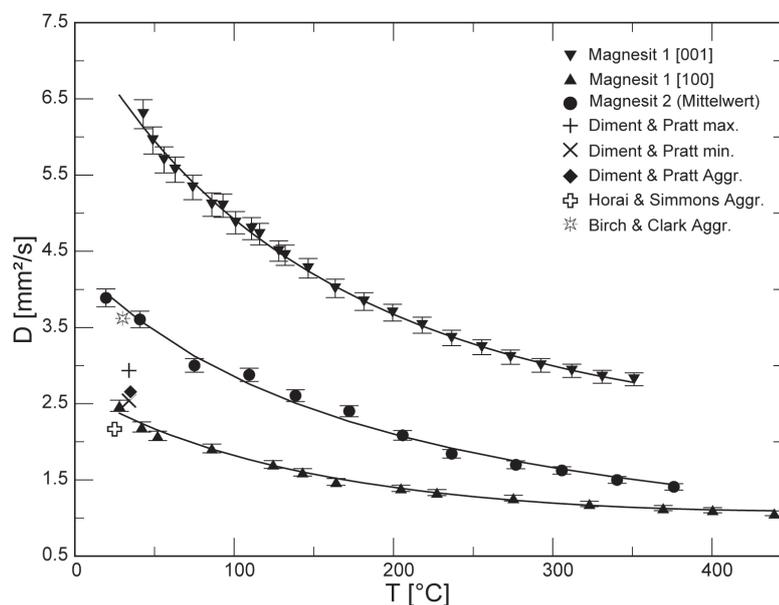


Abbildung 6.2: Vergleich der Literaturdaten des Mineralen Magnesit mit den Messergebnissen dieser Arbeit. Die Daten dieser Arbeit werden durch die gefüllten Symbole repräsentiert. Die Literaturdaten stammen aus: Diment and Pratt, 1988, Horai and Simmons, 1969 und Birch and Clark, 1940. Die durchgezogene Linie repräsentiert die Ergebnisse der Regression nach Roufosse and Klemens (1974).

Bei den trigonalen Mineralen Dolomit, Rhodochrosit, Smithsonit und Siderit sind in der Literatur nur Angaben zu Mineralaggregaten bei Raumtemperatur vorhanden (Horai and Simmons, 1969, Horai, 1971 und Diment and Pratt, 1988). Der Vergleich zwischen den Literaturdaten mit den Ergebnissen dieser Arbeit ist in Abb. 6.3 dargestellt. Die Werte der Arbeit von Horai and Simmons, 1969 und Horai, 1971 zeigen insgesamt geringere Werte als die Ergebnisse dieser Arbeit. Der Wert für Dolomit dieser Arbeiten zeigt dabei nur eine geringe Abweichung von den Ergebnissen dieser Arbeit. Die Werte von Diment and Pratt, 1988 zeigen für die Minerale Smithsonit, Siderit und Dolomit gute Übereinstimmungen.

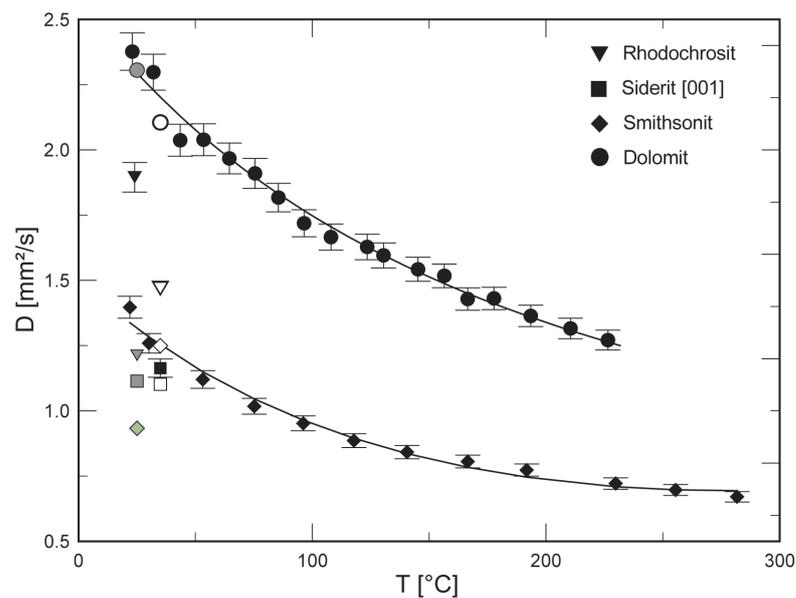


Abbildung 6.3: Vergleich der Literaturdaten mit den Werten dieser Arbeit (schwarz gefüllte Symbole) der Minerale: Dolomit, Rhodochrosit, Siderit und Smithsonit. Die Symbole der Daten von Horai and Simmons, 1969 sind grau gefüllt, von Diment and Pratt, 1988 sind ungefüllt. Der Wert aus Horai, 1971 ist grün gefüllt dargestellt.

Orthorhombische Karbonate

Die orthorhombischen Minerale Aragonit, Strontianit, Witherit und Cerussit wurden in den Arbeiten von Horai, 1971 und Diment and Pratt, 1988 untersucht. Die Minerale lagen als Aggregate vor und wurden nur bei Raumtemperatur untersucht. Die Werte der Literatur liegen aus den bekannten Gründen unterhalb der Messergebnisse dieser Arbeit. In Abb. 6.4 ist ein Vergleich der Messergebnisse dieser Arbeit mit den Literaturangaben dargestellt.

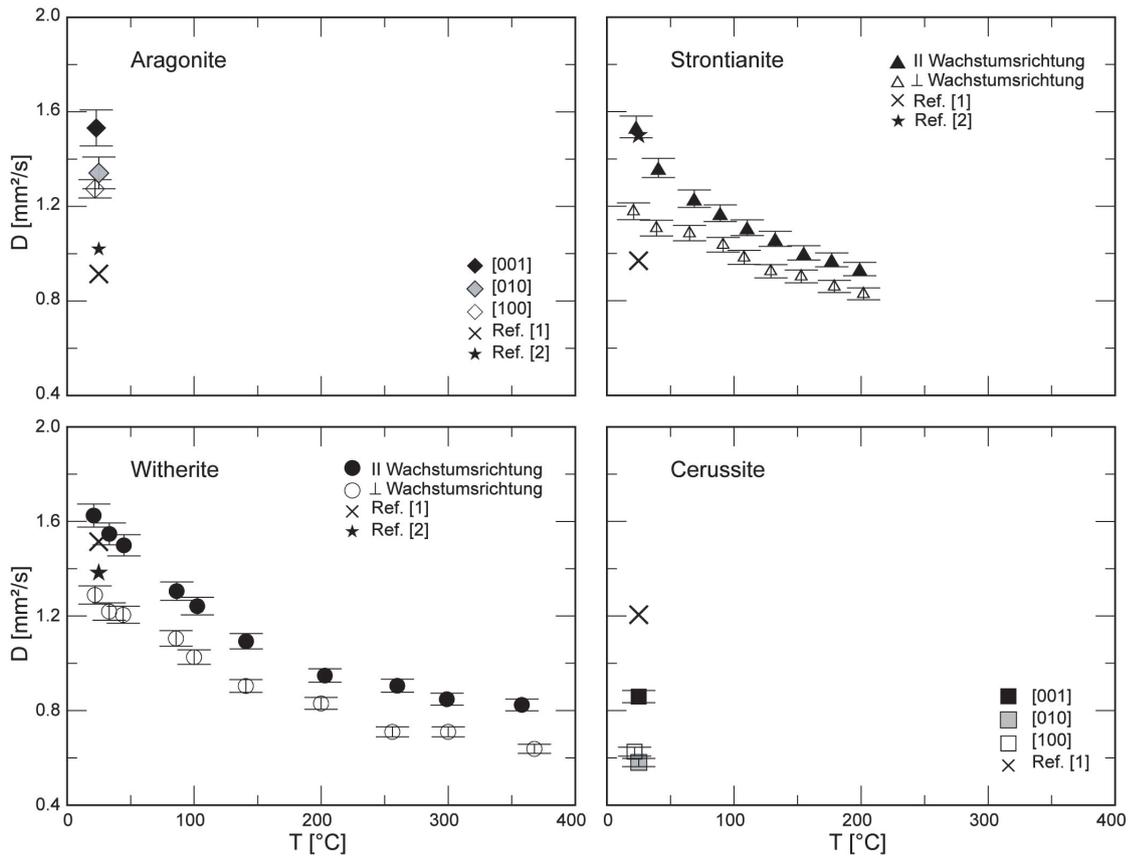


Abbildung 6.4: Vergleich der Literaturdaten der orthorhombischen Karbonate (Aragonit, Strontianit, Witherit und Cerussit) mit den Messergebnissen dieser Arbeit. Literaturdaten: [1] Horai, 1971 und [2] Diment and Pratt, 1988.

6.2 Temperaturabhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen bei allen Karbonaten im untersuchten Temperaturbereich ein Absinken der Temperaturleitfähigkeit mit zunehmender Temperatur. Um das temperaturabhängige Verhalten der Temperaturleitfähigkeit zu interpretieren werden in der Literatur verschiedene Modelle (z.B. Eucken, 1911; Roufosse and Klemens, 1974) angewendet.

Modell Eucken, 1911

Ausgehend von der einfachen Gleichung 2.20 (Berman, 1976 und Kittel, 1986) wird das Verhalten der Temperaturleitfähigkeit der Phononen D_{Phonon} bei hohen Temperaturen im wesentlichen durch die Temperaturabhängigkeit der mittleren freien Weglänge $l_{mean} \propto 1/T$ beschrieben:

$$D_{Phonon} = \frac{1}{3} v_{mean} l_{mean} (T) \quad (6.1)$$

Dieses Verhalten der mittleren freien Weglänge kann mit dem anharmonische Verhalten der Phononen beim 3- Phononen- Prozess nach Peierls (1929) erklärt werden. Basierend auf dem Modell von Eucken (1911) wurde von Zoth and Hänel (1988), um eine bessere Anpassung zu erzielen, folgende Gleichung entwickelt:

$$D_{Phonon} = A' \left(\frac{mm^2}{s} \right) + \frac{B'}{(T + T_0)(K)} \left(\frac{mm^2 K}{s} \right) \quad (6.2)$$

Die Konstanten A' und B' werden durch eine lineare Regression der T-D-Kurven für die jeweiligen Minerale bestimmt. Die Konstante A' stellt die minimale Temperaturleitfähigkeit bei der minimalen mittleren freien Weglänge l_0 dar und entspricht der Einsteinnäherung. B' beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Konduktion der Phononen. Die Temperatur T_0 ist material- und richtungsabhängig und entspricht der Temperatur, bei der $l = l_0$ gilt. Diese Konstante wurde als zusätzlicher Fitparameter eingeführt, um eine bessere Anpassung zu erreichen. In Tab. 8.14 sind die mit diesem Modell berechneten Regressionskonstanten aufgeführt. In den Arbeiten von Clauser and Huenges (1995), Seipold (1995, 1998), Höfer and Schilling (2002) und Gibert et al. (2005) wird eine leicht vereinfachte Gleichung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von D_{Phonon} verwendet:

$$D_{Phonon} = \frac{1}{\left(A'' \left(\frac{1}{mm^2} \right) + B'' \left(\frac{s}{mm^2 K} \right) T (K) \right)} \quad (6.3)$$

Auch in dieser Gleichung werden die Konstanten A'' und B'' mit Hilfe der linearen Regression bestimmt. A'' quantifiziert die Phonon-Phonon-Interaktionen und B'' die Wechselwirkungen

zwischen Phononen und Gitterfehlern, wie Punktdefekte, Gitterversetzungen und Korngrenzen (z.B. Höfer and Schilling, 2002). Dieses Modell ist vereinfacht, so dass T_0 nicht bestimmt wird.

Beide Modelle beschreiben die Temperaturleitfähigkeit der Phononen bei hohen Temperaturen nicht ausreichend. Grundlage für diese Modelle ist ein idealer Einkristall, der aus einer Atomart und einer Bindungsart besteht (Peierls, 1929). Basierend auf den Berechnungen von Peierls (1929) wird die mittlere freie Weglänge und die Temperaturleitfähigkeit mit einer $1/T$ -Proportionalität beschrieben. Diese Beziehung wird auf die Debey-Theorie (Debey, 1914) zurückgeführt und erklärt physikalisch die Beobachtungen von Eucken (1911). Dieser vereinfachte Modellansatz führt zu guten Übereinstimmungen der Regressionsrechnungen mit den experimentellen Ergebnissen. Bei hohen Temperaturen nähert sich die Temperaturleitfähigkeit der Phononen einem Minimum an. Es gilt die Einstein'sche Näherung, d.h. die mittlere freie Weglänge kann bei hohen Temperaturen nicht kleiner als der mittlere Atomabstand werden, da ein Atom immer um seine Ruhelage schwingen kann. Mit Gl. 2.20 kann damit das Minimum der Temperaturleitfähigkeit mit Hilfe der mittleren Atomabstände berechnet werden. Die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von D ist mit diesem Modell rein empirisch und die physikalischen Grundlagen werden nicht berücksichtigt.

Modell Roufosse & Klemens, 1974

Die Weiterentwicklung des Eucken-Modells durch Roufosse and Klemens (1973, 1974) basiert auf dem Modell eines Kristalls mit mehreren Atomarten und periodisch auftretenden Fehlstellen. Ausgehend vom einfachen Debey-Modell der Wärmeleitfähigkeit (Debey, 1914) wird die mittlere freie Weglänge im anharmonischen Verhalten des 3-Phononen-Prozesses durch die Winkel-frequenz begrenzt (Roufosse and Klemens, 1973). Danach zeigt die mittlere freie Weglänge eine Abhängigkeit von ω , dem Frequenzintervall, nach der Gleichung $l \propto 1/\omega^2$ auf. Damit wird bei hohen Temperaturen die Temperaturleitfähigkeit weitestgehend unabhängig von ω (bei $\omega(T)$). Die untere Grenze der mittleren freien Weglänge l_0 der Phononen wird bei $l_0 = \alpha a$ erreicht, wobei α einen numerischen Koeffizienten und a die Gitterkonstante darstellen (Roufosse and Klemens, 1974). Um die Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Frequenzintervall zu bestimmen, wird nach Roufosse and Klemens (1974) folgende Gleichung genutzt:

$$K = \frac{1}{3} \int C(\omega) v l(\omega) d \omega \quad (6.4)$$

Mit den Gleichungen

$$C(\omega) = \frac{9 k_B \omega^2}{a^3 \omega_D} \quad (6.5)$$

und

$$l(\omega) = \frac{\sqrt{2} M v^4}{3\pi \omega^2 \gamma^2 k_B a T} \quad (6.6)$$

ergibt sich für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit nach Roufosse and Klemens (1974) die Gleichung:

$$K = \frac{\sqrt{2} M v^3}{\sqrt[3]{36\pi^4} a^2 \gamma^2 \omega_D T} \left(\int_0^{\omega_0} d\omega + \int_{\omega_0}^{\omega_c} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} d\omega \right) \quad (6.7)$$

In den vorangegangenen Gleichungen steht M für die atomare Masse, γ für den Grüneisenparameter, a ist die Gitterkonstante und v für die mittlere Schallgeschwindigkeit. Bei $T > T_0$ wenn $l = l_0$ (mit $\omega > \omega_0$) gilt die entsprechende Gleichung für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur (Roufosse and Klemens, 1974):

$$K = \frac{\sqrt{2} M v^3}{\gamma^2 \sqrt[3]{36\pi^4} a^2 \omega_D T} \left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \frac{T}{T_1} \right) \quad (6.8)$$

mit

$$T_1 = T_0 \sqrt{N^2} \quad \text{und} \quad T_0 = \frac{M v^2}{101.2 \gamma^2 k_B}$$

Zur Vereinfachung wird der Term B eingeführt (Roufosse and Klemens, 1974):

$$B = \frac{\sqrt{2} M v^3}{\gamma^2 \sqrt[3]{36\pi^4} a^2} \quad (6.9)$$

Bei der Temperatur T_0 gilt $l_{\omega_D} = l_0$ (ω_D beschreibt die Debey-Frequenz), die untere Grenze der mittleren freien Weglänge (Roufosse and Klemens, 1974). Diese Gleichung führt bei hohen Temperaturen zur Einsteinnäherung.

Die Temperaturleitfähigkeit D kann, äquivalent zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit bestimmt werden, wenn die Temperaturabhängigkeit von c_p und ρ vernachlässigt wird.

$$D = \frac{B}{T} \left(\frac{2}{3} \sqrt{\frac{T_1}{T}} + \frac{1}{3} \frac{T}{T_1} \right) \quad (6.10)$$

Zur Berechnung von B und T_0 wird eine lineare Regression durchgeführt. Die dazu notwendige Umformung der Gl. 6.10 ist im Folgenden an ausgewählten Schritten dargestellt:

$$\begin{aligned} D &= \frac{2}{3} \frac{B}{T} \sqrt{\frac{T_0}{T}} + \frac{1}{3} \frac{B T}{T T_0} \\ D &= \frac{2}{3} B \sqrt{T_0} \frac{1}{\sqrt{T^3}} + \frac{1}{3} \frac{B}{T_0} \end{aligned} \quad (6.11)$$

Mit der Definition:

$$D = y \quad \text{und} \quad x = \frac{1}{\sqrt{T^3}}$$

ergibt sich die lineare Gleichung:

$$y = \frac{2}{3} B \sqrt{T_0} x + \frac{1}{3} \frac{B}{T_0} \quad (6.12)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich für die Steigung m und den Achsenabschnitt A der linearen Gleichung:

$$m = \frac{2}{3} B \sqrt{T_0} \quad (6.13a)$$

$$A = \frac{1}{3} \frac{B}{T_0} \quad (6.13b)$$

Mit Hilfe der linearen Regression nach der Gl. 6.12 können die Steigung und der Achsenabschnitt bestimmt werden. Um mit diesen Werten T_0 zu berechnen, wird die Gleichung zur Bestimmung des Achsenabschnittes umgeformt:

$$T_0 = \frac{1}{3} \frac{B}{A} \quad (6.14)$$

Durch die Kombination von Gl. 6.14 und Gl. 6.13b kann zur Berechnung von B folgende Gleichung formuliert werden:

$$B = \sqrt[3]{\frac{27}{4} m^2 A} \quad (6.15)$$

Die berechneten Werte für B und T_0 für die Daten der Temperaturleitfähigkeit bei steigenden Temperaturen sind in Tab. 8.15 aufgelistet. Mit Hilfe dieser Werte kann abschließend die Temperaturleitfähigkeit nach Gl. 6.11 berechnet werden.

Mit diesem Modell kann die Temperaturleitfähigkeit und die mittlere freie Weglänge der Phononen auch bei hohen Temperaturen physikalisch sinnvoll berechnet werden. Es basiert, im Gegensatz zum Eucken Modell (basiert auf Fitparameter), auf einem physikalischen Prozess. Der Einfluss von Fehlstellen und Unordnungen im Mineral, die die mittlere freie Weglänge der Phononen beeinflussen, werden in diesem Modell durch den Grüneisenparameter berücksichtigt. Das Modell nach Eucken (1911) kann nur die Temperaturabhängigkeit annähern, jedoch nicht physikalisch beschreiben. In vielen Publikationen wird jedoch immer noch das Modell nach Eucken verwendet. Ein Vergleich beider Modelle ist in Abb. 6.5 am Beispiel von Calcit in Richtung [001] gezeigt. Die Regressionskurven nach dem Eucken-Modell und dem Modell von

Roufosse und Klemens zeigen jeweils gute Übereinstimmungen mit den experimentellen Daten. Um die Güte der Modelle zu überprüfen, werden die Korrelation der berechneten Werte mit den experimentellen Daten bestimmt. Die Korrelationskoeffizienten der Modelle sind in den Tabellen 8.14 und 8.15 gezeigt. Insgesamt zeigen die Berechnungen nach dem Modell von Roufosse and Klemens geringfügig bessere Übereinstimmungen.

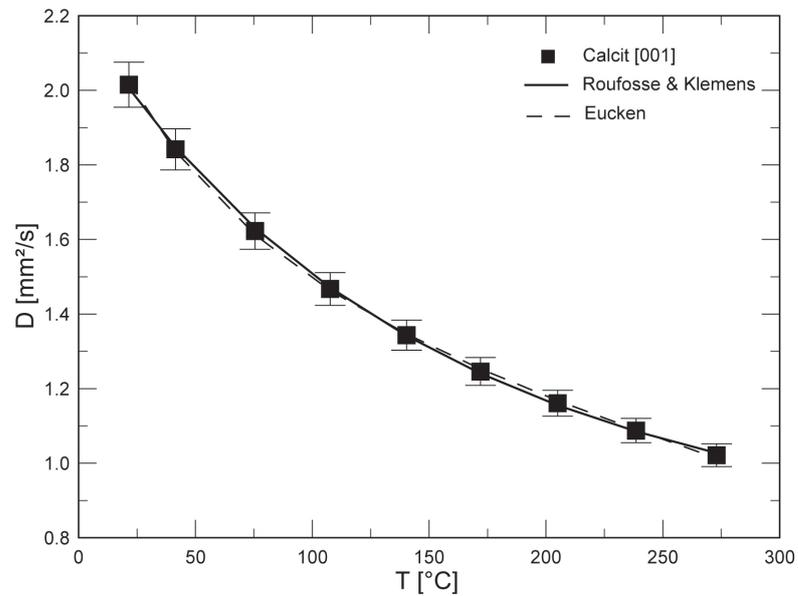


Abbildung 6.5: Vergleich der Modelle nach Eucken (1911) und Roufosse and Klemens (1974) am Beispiel von Calcit in Richtung [001].

6.3 Zusammenhang zwischen Temperaturleitfähigkeit und dem mittleren Kationengewicht

In seiner früheren Arbeit stellt Maj (Maj, 1974) einen Zusammenhang fest: Je höher das mittlere Atomgewicht eines Karbonates, desto niedriger ist seine Wärmeleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit der Karbonate sinkt mit steigendem mittleren Kationengewicht. In Abb. 6.6 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Das Mineral mit dem geringsten mittleren Kationengewicht, Magnesit, zeigt die höchste und das schwerste Mineral, Cerussit, die niedrigste mittlere Temperaturleitfähigkeit. Der Grund für diese Abnahme der Temperaturleitfähigkeit ist das Streuverhalten der Phononen. Mit höheren Atomgewichten der Elemente eines Kristallgitters steigt auch die Streuwahrscheinlichkeit der Phononen. Der in Gl. 2.18 erläuterte Streuquerschnitt wird wesentlich durch lokale Dichteunterschiede beeinflusst. Die Karbonate sind aus mindestens drei unterschiedliche Arten chemischer Elemente aufgebaut: das Metallkation und ein Kohlenstoffatom mit drei Sauerstoffatomen, die eine CO_3 -Gruppe bilden. Es existieren also, bedingt durch die Zusammensetzung, auf atomarer Ebene lokale Dichteunterschiede. Bei schweren Kationen kommt es zu größeren lokalen Dichteunterschieden gegenüber der CO_3 -Gruppe, wodurch der Streuquerschnitt ansteigt und die mittlere freie Weglänge der Phononen abnimmt. Die Abnahme der mittleren freien Weglänge mit steigenden mittleren Kationengewichten ist begrenzt. Die geringste mittlere freie Weglänge der Phononen kann nicht geringer, als die interatomaren Abstände sein (Schilling, 1999), was der Einstein'schen Näherung (z.B. Cahill et al., 1992) entspricht.

Um einen Zusammenhang zwischen dem mittleren Kationengewicht (m_{Kat} und der Einheit (u)) und der mittleren Temperaturleitfähigkeit zu finden, wird eine lineare Regression der experimentell bestimmten Daten durchgeführt. Die graphische Darstellung der experimentell bestimmten Temperaturleitfähigkeiten mit den Regressionskurven für die trigonalen und orthorhombischen Karbonate sind in Abb. 6.6 abgebildet. Es ist möglich eine gute Übereinstimmung einer Regressionskurve mit den beobachteten Werten sowohl für trigonale, als auch orthorhombische Carbonate zu berechnen. Die Abhängigkeit der mittleren Temperaturleitfähigkeit vom mittleren Kationengewicht der trigonalen Karbonate lässt sich mit Hilfe der linearen Regression der experimentellen Daten der trigonalen Karbonate durch die folgende Gleichung annähern:

$$D_{reg} = 142 \left(\frac{mm^2 u}{s} \right) \frac{1}{m_{Kat} (u)} + 3.6 \times 10^{-4} \left(\frac{mm^2}{s u^2} \right) m_{Kat}^2 (u^2) - 2.3 \left(\frac{mm^2}{s} \right) \quad (6.16)$$

Die so berechnete Regressionskurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Daten in Abb. 6.6. In der Gleichung steht D_{reg} für die berechnete Temperaturleitfähigkeit und m_{Kat} für das mittlere Kationengewicht. Mit Hilfe dieser Regressionskurve können die mittlere Temperaturleitfähigkeit der in dieser Arbeit nicht untersuchten Karbonate aus den mittleren Kationengewichten ab-

geschätzt werden. Die Genauigkeit dieses Modelles müsste mit den experimentellen Daten dieser Karbonate untersucht werden. Die mittlere Temperaturleitfähigkeit des Ankerit ($\text{CaFe}[\text{CO}_3]$) kann mit $1,53 \text{ mm}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. Für den reinen Ankerit könnte die experimentell bestimmte Temperaturleitfähigkeit etwas geringer als der abgeschätzte Wert sein, da Eisen zu einer geringeren Temperaturleitfähigkeit aufgrund der höheren Streuwahrscheinlichkeit der Phononen führen kann. Die modellierte mittlere Temperaturleitfähigkeiten der Minerale: Sphärocobaltit, Otavit, Ankerit und Kutnahorit sind zusammen mit theoretischen mittleren Kationengewichten in der Tab. 8.16 aufgelistet. Zur Beschreibung der Abhängigkeit der Temperaturleitfähigkeit orthorhombischer Karbonate von dem mittleren Kationengewicht wird eine lineare Regressionskurve der folgenden Formel genutzt:

$$D_{reg} = -4,0 \times 10^{-3} \left(\frac{\text{mm}^2}{\text{s u}} \right) m_{Kat} (u) + 1,6 \left(\frac{\text{mm}^2}{\text{s}} \right) \quad (6.17)$$

In der Regressionsgleichung steht D_{reg} für die berechnete Temperaturleitfähigkeit und m_{Kat} für das mittlere Kationengewicht. Auch diese Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Die Datenlage bei den orthorhombischen Karbonaten reicht jedoch nicht aus, um repräsentative Aussagen treffen zu können. Um die Abhängigkeit der mittleren Temperaturleitfähigkeit vom mittleren Kationengewicht besser beschreiben zu können, sind weitere Untersuchungen an anderen orthorhombischen Karbonaten (z.B. Bütschliit, Shortit) notwendig.

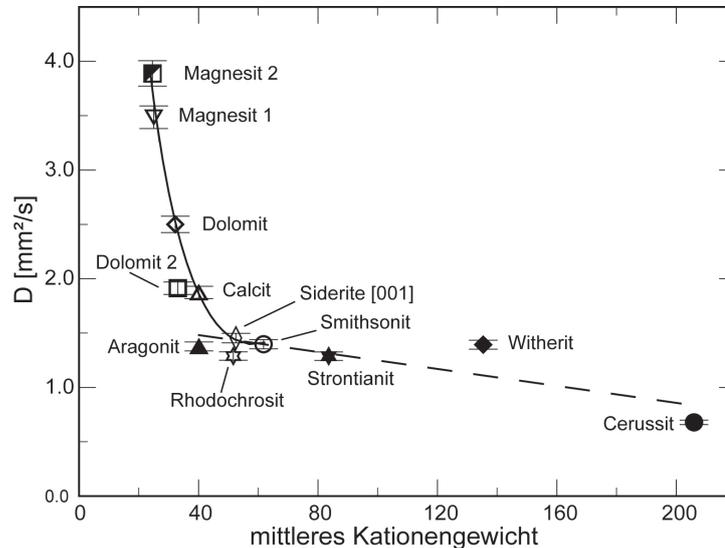


Abbildung 6.6: Temperaturleitfähigkeit der Karbonate in Abhängigkeit vom mittleren Kationengewicht. Die durchgezogene Linie wurde nach Gl. 6.16 für die trigonalen, die unterbrochene Linie nach Gl. 6.17 für die orthorhombischen Karbonate berechnet.

6.4 Zusammenhang zwischen mittlerer freier Weglänge und mittlerer Schallgeschwindigkeit

Nach Kittel (1986) kann mit Hilfe der mittleren Temperaturleitfähigkeit und der mittleren Schallgeschwindigkeit die mittlere freie Weglänge berechnet werden. In Abb. 6.7 sind die mittlere freie Weglänge und die mittlere Schallgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der mittleren Temperaturleitfähigkeit dargestellt. Sehr gut erkennbar ist der lineare Zusammenhang zwischen der Temperaturleitfähigkeit und der mittleren Schallgeschwindigkeit bzw. der mittleren freien Weglänge. Mit steigenden Schallgeschwindigkeiten sind höhere mittlere Temperaturleitfähigkeiten gemessen worden. Die Formel zur Berechnung der linearen Ausgleichskurve wird mit Hilfe einer linearen Regression bestimmt:

$$v_{reg} = a D_{VRH} + b \quad (6.18)$$

mit den Konstanten $a = 1,1 \text{ (km / mm}^2\text{)}$ und $b = 2,3 \text{ (km / s)}$. Die Konstanten a und b wurden mit Hilfe der linearen Regression bestimmt. In der Gleichung steht $v_{reg} \text{ (km/s)}$ für die berechnete mittlere Schallgeschwindigkeit und $D_{VRH} \text{ (mm}^2\text{/s)}$ für die Voigt-Reuss-Hill Mittelwerte der Temperaturleitfähigkeit. Diese Gleichung beschreibt am besten den Zusammenhang zwischen der mittleren Schallgeschwindigkeiten und der Temperaturleitfähigkeit. Aus dem Diagramm der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der mittleren Temperaturleitfähigkeit lässt sich ebenfalls ein linearer Trend ableiten. Die im Diagramm dargestellte Ausgleichsgerade wird mit

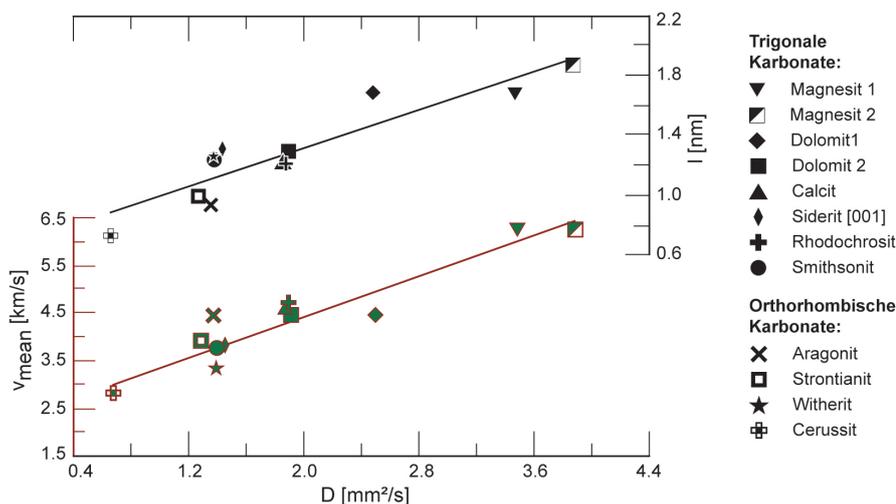


Abbildung 6.7: Darstellung der mittleren Schallgeschwindigkeit v_{mean} und der mittleren freien Weglänge l in Abhängigkeit von der mittleren Temperaturleitfähigkeit D der Karbonate bei Raumtemperatur. Die rot gezeichnete Ausgleichsgerade wurde mit Gl. 6.18, die schwarze Ausgleichsgerade mit Gl. 6.19 berechnet.

der folgenden Gleichung berechnet:

$$l_{reg} = c D_{VRH} + d \quad (6.19)$$

mit den Konstanten $c = 0,3 \text{ (nm s / mm}^2\text{)}$ und $d = 0,7 \text{ (nm)}$ (bestimmt mit der linearen Regression). In dieser Gleichung steht $l_{reg} \text{ (nm)}$ für die berechnete mittlere freie Weglänge. Die mit den Gleichungen 6.18 und 6.19 berechneten Ausgleichskurven zeigen eine gut Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten. Mit diesen Gleichungen können Abschätzungen zu den mittleren Schallgeschwindigkeiten und mittleren freien Weglängen von Karbonaten getroffen werden, von denen die mittlere Temperaturleitfähigkeiten bekannt sind.

Rayleigh 1885 beobachtete bei der Untersuchung der elastischen Eigenschaften einen nicht-linearen Zusammenhang zwischen der Wellenlänge und dem Streuquerschnitt der Phononen. Nach Gl. 2.18 zeigt der Streuquerschnitt Γ die Abhängigkeit $\Gamma \propto \frac{v^2}{\lambda^4}$ von der Geschwindigkeit v und der Wellenlänge λ und es ergibt sich der Zusammenhang: $1 / \Gamma \propto l^2$ (da $v = \lambda \nu$). Die mittlere Wellenlänge λ und damit die mittlere Frequenz ν sind nach Gl. 2.7 temperaturabhängig. Durch die Kombination der Gleichungen 2.20 und 6.18 ergibt sich zu Berechnung der mittleren freien Weglänge folgende Gleichung:

$$l = -\frac{3}{a} \left(\frac{b}{\nu} - 1 \right) \quad (6.20)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung kann die mittlere freie Weglänge von Karbonaten mit Hilfe der mittleren Schallgeschwindigkeit abgeschätzt werden (siehe Abb. 6.8). Nach Gl. 6.20 ergibt sich der Zusammenhang $l \propto 1/\nu$. Diese Beobachtung bezieht sich nur auf die untersuchten Karbonate und repräsentiert nur einen Ausschnitt. Ein genereller Zusammenhang zwischen mittlerer freier Weglänge und mittlerer Schallgeschwindigkeit in Mineralen kann nicht beschrieben werden.

Die Geschwindigkeit der Phononen ν , und damit nach Gl.2.20 die mittlere freie Weglänge l und die Temperaturleitfähigkeit D , wird in Karbonaten hauptsächlich von der Streuwahrscheinlichkeit der Phononen durch Kationen dominiert. Die Kationen werden im Modell von Roufosse and Klemens (1974) als Fehlstellen approximiert. In Abb. 6.8 ist die graphische Darstellung der mittleren freien Weglänge in Abhängigkeit von der mittleren Schallgeschwindigkeit zu sehen. Im Anhang sind in Tab. 8.16 die mittleren Temperaturleitfähigkeiten, mittleren Schallgeschwindigkeiten und die berechneten mittleren freien Weglängen der untersuchten Karbonate aufgelistet. Den Berechnungen zufolge ist mit höheren mittleren Schallgeschwindigkeiten auch die mittlere freie Weglänge der Phononen größer.

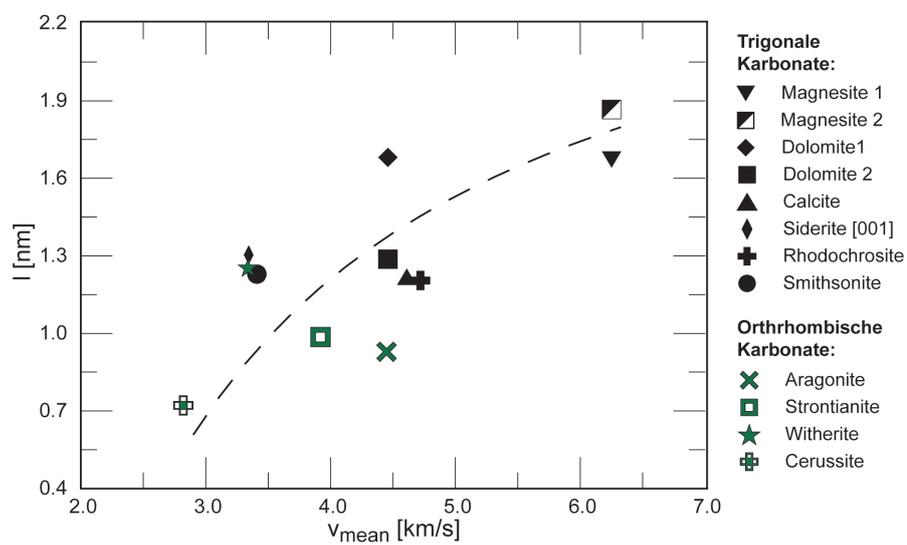


Abbildung 6.8: Darstellung der mittleren freien Weglänge l in Abhängigkeit von der mittleren Schallgeschwindigkeit v_{mean} der Karbonate bei Raumtemperatur. Die gestrichelte Linie zeigt die mit Gl. 6.20 aus der Schallgeschwindigkeit berechneten mittleren freien Weglängen der Karbonate.

6.5 Das pseudobinäre System Magnesit- Dolomit- Calcit

Eine Besonderheit weist die Gruppe der trigonalen Karbonate auf. Die Minerale Magnesit, Dolomit und Calcit stellen ein pseudobinäres System dar. Die Endglieder werden repräsentiert durch das Magnesiumkarbonat Magnesit und das Kalziumkarbonat Calcit. In Abb. 6.5(a) ist die Struktur des Calcit bzw. Magnesit dargestellt. Calcit und Magnesit kristallisieren isostrukturell, wobei im Magnesit Kalziumatome durch Magnesiumatome ersetzt sind. Das Mineral Dolomit stellt eine 1:1 Mischung aus beiden Endgliedern dar. Strukturell weist das Dolomit Wechsellagen von Magnesium- und Kalziumatomen auf. In Abb. 6.5(b) ist die Struktur des Dolomit dargestellt. Die Mikrosondenanalyse der Dolomit 1 Probe zeigt, dass die Kationenplätze zur Hälfte mit Magnesium und zur anderen Hälfte mit Kalzium besetzt sind. Durch die geordnete Wechsellagerung der Magnesium- und Kalziumatome kommt es zu einer Erniedrigung der Symmetrie. Aus der Symmetrie $\bar{3}m$ in Magnesit und Calcit wird die Symmetrie $\bar{3}$ im Dolomit.

Ausgehend von der Kristallstruktur der Kalzium-Magnesium-Karbonate, kann die Temperaturleitfähigkeit aus den Eigenschaften der Endglieder gewonnen werden. Unter der Annahme, dass der Dolomit immer eine Mischung aus jeweils 50 % Magnesit und Calcit ist, könnte das arithmetische Mittel gebildet werden. In Abb. 6.10 ist die Temperaturleitfähigkeit im pseu-

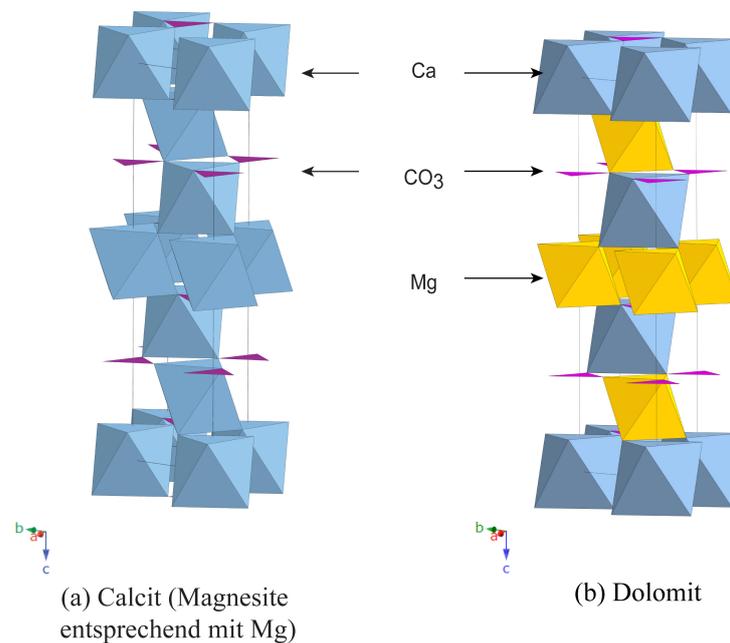


Abbildung 6.9: Strukturbilder der Minerale a) Calcit und b) Dolomit. Calcit und Magnesit kristallisieren in der gleichen Raumgruppe, die Kalziumatome werden durch Magnesiumatome ersetzt.

dobinären System Magnesit- Dolomit- Calcit dargestellt. In diesem Diagramm ist der Anteil von Calcit in der Struktur in Beziehung zur Temperaturleitfähigkeit gesetzt. Vereinfacht wird eine lückenlose Mischbarkeit der Endglieder angenommen. Bildet man das arithmetrische Mittel (Voigt- Mittelwert, Gl. 2.30) aus den Endgliedern in Richtung der kristallographischen c- Achse, erhält man eine Gerade zwischen den Endgliedern. Der experimentell bestimmte Wert der Temperaturleitfähigkeit der Dolomit 1 Probe zeigt jedoch einen sehr viel geringeren Wert als das arithmetrische Mittel angibt. Wird jedoch das geometrische Mittel (Reuss- Mittelwert, Gl. 2.31) gebildet, ergibt sich für den Mittelwert eine Kurve, die eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment zeigt. Dies kann mit der geordneten Struktur von Dolomit erklärt werden. Durch die Messung der Temperaturleitfähigkeit entlang der kristallographischen c- Achse, wird der Temperatursenkung senkrecht zu den Wechsellagen aus Magnesium- und Kalziumatomen bestimmt. Vergleicht man die Temperaturleitfähigkeit mit der elektrischen Leitfähigkeit, würde die Messung in dieser Richtung einer Serienschaltung von Widerständen entsprechen. Bei einer Serienschaltung wird die elektrische Leitfähigkeit des Komposites mit der Bildung des geometrischen Mittels berechnet. In Richtung der kristallographischen a- Achse ergibt sich das umgekehrte Bild. In diesem Fall wird entlang der Schichtung die Temperaturleitfähigkeit bestimmt. Im Vergleich mit der elektrischen Leitfähigkeit entspricht das einer Parallelschaltung. In diesem

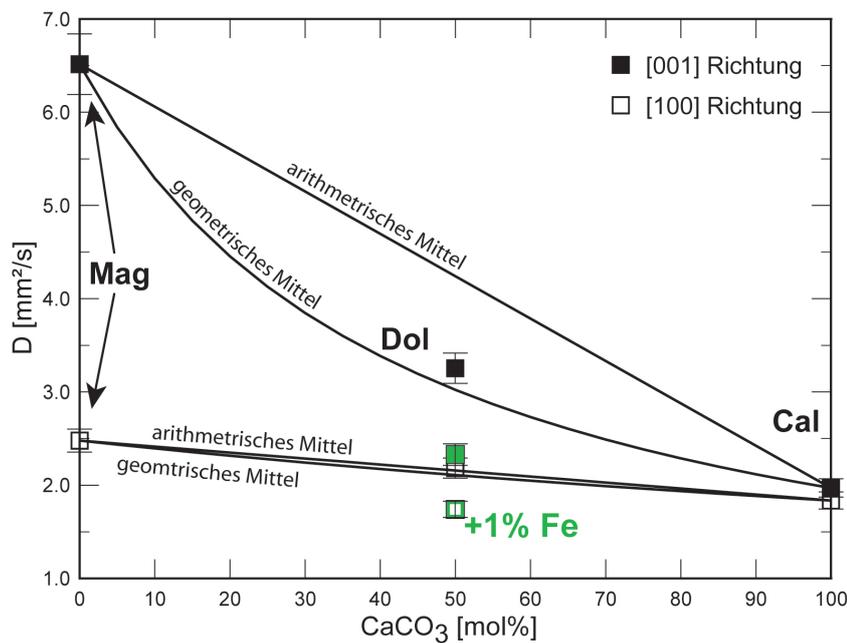


Abbildung 6.10: Pseudobinäres System Magnesit- Dolomit- Calcit. Der Anteil von Calcit in der Struktur in Bezug zur Temperaturleitfähigkeit. Die gefüllten Symbole repräsentieren die Temperaturleitfähigkeit in der kristallographischen [001]- Richtung und die ungefüllten Symbole in [100]- Richtung. Die Probe Dolomit 1 ist mit *Dol* gekennzeichnet. Die grünen Symbole repräsentieren die Werte der Dolomit 2 Probe.

Fall wird das arithmetrische Mittel verwendet, um die Gesamtleitfähigkeit zu bestimmen. Das Ergebnis des arithmetrischen Mittelwertes zeigt, wie erwartet, eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Probe des Dolomit 2 zeigt eine wesentlich geringere Temperaturleitfähigkeit. Der Grund dafür liegt in der chemischen Zusammensetzung des Minerales. Die Mikrosondenanalysen ergaben einen Anteil von 1% Eisen in der Struktur. Dieser geringe Anteil Eisen bewirkt dabei eine starke Erhöhung der Streuwahrscheinlichkeit der Phononen durch lokale Dichteunterschiede (siehe Gl. 2.18).

Mit einem Pseudobinären Modell wäre auch die Berechnung der Temperaturleitfähigkeit von Ankerit ($\text{CaFe}[\text{CO}_3]_2$) möglich. Ankerit stellt die 1:1 Mischung aus Calcit und Siderit dar. Dieses Mineral zeigt eine Wechsellagerung aus Kalziumatomen und Eisenatomen. Mit der Kenntnis der Endglieder wäre die Abschätzung der Temperaturleitfähigkeit des Ankerit äquivalent zum Dolomit möglich. In Richtung der c-Achse müsste demzufolge der Reuss-Mittelwert aus den Werten des Calcit ($1,9 \text{ mm}^2/\text{s}$) und des Siderit ($1,5 \text{ mm}^2/\text{s}$) in Richtung der c-Achse berechnet werden. Für dieses Beispiel würde für Ankerit eine Temperaturleitfähigkeit von $1,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ abgeschätzt werden. In Richtung der a-Achse ist das Voigt-Mittel notwendig zur Berechnung. Da in dieser Arbeit für das Mineral Siderit nur die Temperaturleitfähigkeit in Richtung der c-Achse bestimmt werden konnte, wird hier als Beispiel die Temperaturleitfähigkeit von Ankerit in Richtung der c-Achse abgeschätzt. In Abb. 6.11 ist das pseudobinäre Modell Siderit- Ankerit- Calcit in Richtung [001] dargestellt.

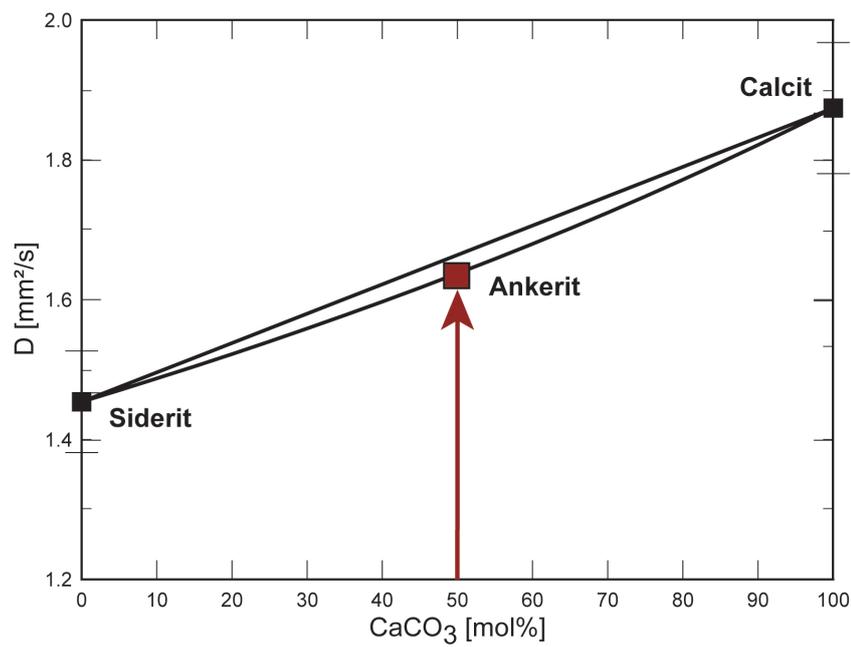


Abbildung 6.11: Pseudobinäres System Siderit- Ankerit- Calcit in Richtung [001], der Anteil von Calcit in der Struktur in Bezug zur Temperaturleitfähigkeit. Die Temperaturleitfähigkeit des Minerals Ankerit ist mit Hilfe der Endglieder modelliert worden und muss mit experimentellen Daten überprüft werden.

6.6 Kalziumkarbonate

Karbonate kommen in der Natur in Form von zwei unterschiedlichen Modifikationen vor. In Abhängigkeit von den Kationenradien werden unterschiedliche Kationen in die trigonale oder die orthorhombische Modifikation eingebaut. Das Kalzium bildet dabei eine Ausnahme, da es in beiden Modifikationen der Karbonate kristallisiert: Der höher symmetrische trigonale Calcit und der orthorhombische Aragonit. In Abb. 6.12 sind die Strukturen beider Minerale dargestellt. Beide Minerale weisen neben der unterschiedlichen Struktur auch Differenzen in ihren physikalischen Eigenschaften, wie der Dichte, der mittleren Schallgeschwindigkeit und der spezifischen Wärmekapazität, auf. In Tab. 6.1 sind physikalische Eigenschaften beider Minerale aufgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen außerdem einen deutlichen Unterschied der thermischen Eigenschaften von Aragonit und Calcit. Der höher symmetrische Calcit weist mit $1,9 \text{ mm}^2/\text{s}$ im Vergleich mit Aragonit ($1,4 \text{ mm}^2/\text{s}$) eine um $0,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ höhere mittlere Temperaturleitfähigkeit auf. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie weist Aragonit eine höhere Dichte auf. Die mittleren Bindungslängen zeigen ebenfalls Unterschiede. In Tab. 6.1 ist der mittlere Atomabstand von Calcit und Aragonit enthalten. Der mittlere Atomabstand im Aragonit ($2,92 \text{ \AA}$) ist um $0,02 \text{ \AA}$ kleiner als im Calcit ($2,94 \text{ \AA}$). Dadurch haben die Atome, die durch ihre unterschiedliche Dichte auch Streuzentren repräsentieren, einer geringer Distanz zueinander und erhöhen damit die Wahrscheinlichkeit der Streuung von Phononen. Durch die Erhöhung der Streuwahrscheinlichkeit wird die mittlere freie Weglänge herabgesetzt und damit die Temperaturleitfähigkeit verringert.

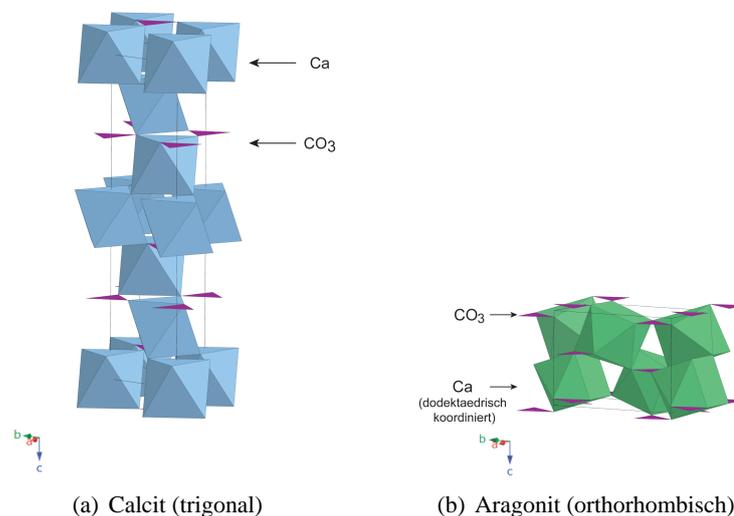


Abbildung 6.12: Strukturen der Minerale Calcit und Aragonit.

Tabelle 6.1: Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Minerale Calcit und Aragonit. Aus den Röntgenanalysen und der Rietveld-Verfeinerung wurden die Gitterkonstanten und die Dichte bestimmt. Mit Hilfe der Software „Crystal Maker[®]“ wurden die mittleren Atomabstände bestimmt. Die spezifische Wärmekapazität der Minerale wurde aus Knacke et al., 1991 entnommen. Die mittlere Schallgeschwindigkeit wurde aus den elastischen Eigenschaften (Bass, 1995) der jeweiligen Minerale als quadratischer Mittelwert (Gl. 2.34) berechnet.

Physikalische Eigenschaft	Calcit	Aragonit
Gitterkonstanten {	a = 4,99 Å	a = 5,74 Å
	b = 4,99 Å	b = 4,96 Å
	c = 17,05 Å	c = 7,97 Å
mittlerer Atomabstand	2,94 Å	2,92 Å
Dichte	2,60 g/cm ³	2,99 g/cm ³
spezifische Wärmekapazität (bei 25 ° C)	0,81 J/g K	0,73 J/g K
mittlere Schallgeschwindigkeit	4,61 km/s	4,45 km/s
mittlere Temperaturleitfähigkeit	1,87 mm ² /s	1,37 mm ² /s
mittlere frei Weglänge	1,22 nm	0,93 nm

