

zwischen 6,9 und 11,7‰ für 33 Messungen. Nach den Meßergebnissen herrscht ein isotopisches Gleichgewicht vor. Die aus den Meßwerten berechnete Entstehungstemperaturen für die Phasen-Paare Galenit-Sphalerit, Galenit-Pyrit der Sulfidparagenesen schwanken zwischen 200 und 220° C.

Die Zusammensetzung der Kohlenstoff- und Sauerstoff-Isotope: Die  $\delta^{13}\text{C}$  Werte der hydrothermalen Kalzite schwanken zwischen -2,7 und -10,1‰ (PDB) mit einem Durchschnittswert von -5,1‰, der Marmorkalzite zwischen +0,1 und -8,2‰ (Durchschnittswert -2,7). Wie ersichtlich ist, führten hier die Austauschreaktionen zwischen dem Kohlenstoff der Graphite und dem Kalzit der Meeressedimente zur isotopischen Erleichterung des Kohlenstoffes der Marmore. Die  $\delta^{13}\text{C}$  Werte des Graphits schwanken zwischen -15,9 und -22,0‰. Die anhand des Kalzit-Graphit-Paares berechnete Temperatur der Regionalmetamorphose beträgt ungefähr 470° C. Die Sauerstoffisotopenwerte, sowohl der Gangkarbonate als auch der Marmore, bezeugen eine Einwirkung der metamorphen Prozesse mit  $\delta^{18}\text{O}$  zwischen -7,5 und -18,2‰ (PDB).

Die Isotopen-Daten für die Baryt-freien Vorkommen ermöglichen eine ungefähre Abschätzung des Schwefelisotopenverhältnis für das  $\text{H}_2\text{S}$  in den hydrothermalen Lösungen. Es liegt ungefähr bei +10 bis +15‰.

Der Vererzungstyp der Region läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit als metamorphen bezeichnen. Die Quelle sowohl des in Sulfiden vorhandenen Schwefels als auch des Kohlenstoffes sowie des Sauerstoffes der hydrothermalen Karbonate kann möglicherweise in den Nebengesteinen der Erze gesucht werden (vgl. hierzu auch ČEŠKOVÁ, 1978).

ČEŠKOVÁ, L. (1978): Metallogenetische Charakteristik einiger geologischer Einheiten am östlichen Rande des Böhmisches Massifs. - Fol.Fac.Sci.Nat.UJEP Brun., 31, 1 - 10.

## **ELEKTRISCHE LEITFÄHIGKEIT VON RINGSILIKATEN**

**MIRWALD, P.W.**<sup>\*</sup> und **SCHMIDBAUER, E.**<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup> Institut für Mineralogie und Petrographie, Universität Innsbruck, Innrain 52, A-6020 Innsbruck.

<sup>\*\*</sup> Institut für Allg. und Angew. Geophysik, Universität München, Theresienstr.4.1, D-80333 München.

Die meisten Silikate zählen hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften bei niedrigen Temperaturen zu den Nichtleitern; erst bei höheren Temperaturen zeigen sie Halbleitereigenschaften, wobei Anisotropieeffekte i.a. klein sind. Eine gewisse Sonderstellung in dieser Hinsicht scheinen jedoch Silikate einzunehmen, deren Strukturen Ringelemente aufweisen, welche mit Kationen besetzte Hohlräume bilden. Bislang untersuchte Beispiele, Nephelin (ROTH & BÖHME, 1986), Leucit (PALMER & SALJE, 1990), Cordierit (MIRWALD & SCHMIDBAUER, 1992; SCHMIDBAUER & MIRWALD, 1993) und Beryll (MIRWALD & SCHMIDBAUER, 1993) zeigen stark

anisotrope Leitfähigkeitseigenschaften. Um diese anscheinend strukturell bedingten Gegebenheiten weiter zu erkunden, wurde an Turmalin (Schörl) die Wechselstromleitfähigkeit in einer Pilotstudie untersucht. Dieses Ringsilikat weist mit sechsfach koordinierten Kationen und  $\text{BO}_3$ -Gruppen zwischen den Sechseringelementen eine deutliche Strukturmodifizierung gegenüber den zwei anderen Ringsilikaten auf.

Ein Ladungsprozeß in einem elektronischen oder ionischen Halbleiter kann als paralleler Schaltkreis von einem reinen Widerstandsglied  $R$  und einem reinen Kondensator  $C$  beschrieben werden. Die Impedanz  $Z$  dieses elektrischen Kreises wird in der komplexen Ebene dargestellt:

$$Z = R / (1 + i\omega RC), \text{ wobei } \omega = 2 \pi \nu \text{ wobei } \nu = \text{Frequenz und } i = \sqrt{-1}$$

In expliziter Form dargestellt ergibt sich:

$$Z = \underbrace{R/(1 + \omega^2 R^2 C^2)}_{Z'} - i \underbrace{\omega R^2 C / (1 + \omega^2 R^2 C^2)}_{-Z''}$$

Der  $RC$ -Term stellt die Zeitkonstante ( $t$ ) dar, welche die Relaxationszeit eines parallelen Schaltkreises (Debye-Relaxation) charakterisiert. Die isotherme Darstellung des Realteils  $Z'$  (Widerstand) vs. Imaginärteil  $Z''$  (Reaktion) der Impedanz  $Z$  ergibt Halbkreise mit der Frequenz  $\nu$  als Parameter. Im Prinzip ergibt sich für jeden Leitfähigkeitsprozeß ein eigener Halbkreis. Sie erscheinen jeweils in unterschiedlichen Frequenzbereichen, wobei für den Scheitel eines Halbkreises die Beziehung  $\omega RC = 1$  gilt. In Abb. 1 sind als zwei Beispiele die an Beryll in  $c$ -Richtung gemessenen Daten bei  $532^\circ$  und  $787^\circ\text{C}$  wiedergegeben.

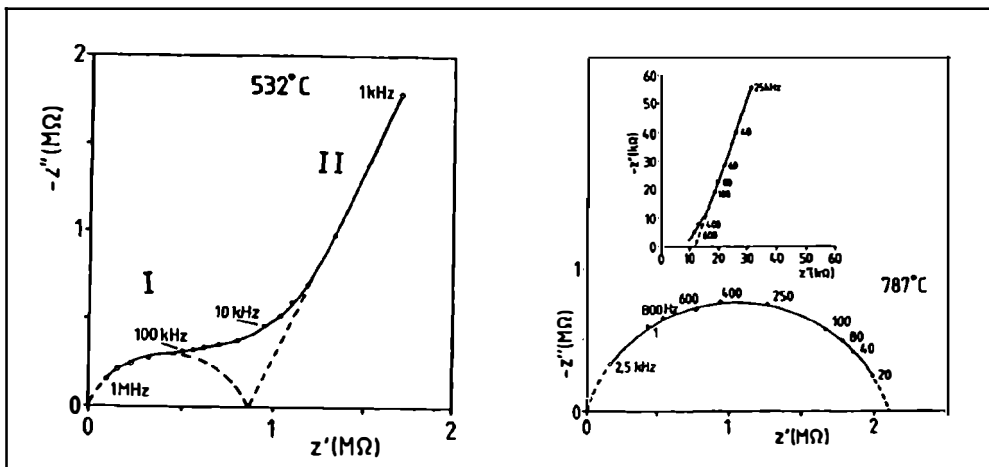


Abb. 1: Darstellung der in der  $c$ -Richtung erhaltenen Beryllidaten bei  $532^\circ$  und  $787^\circ\text{C}$  in der komplexen Impedanzebene.

Mineral	Orientierung	Activierungs- energie (eV)	$R_{DC}^{AC}$ Bereich (Ohm)	Temperatur (°C)
Cordierit	// c	I*: 0.75	$10^3 \cdot 10^7$	250 - 725
	// c	II: 0.83	$10^6 \cdot 10^7$	560 - 790
	// a	I: 0.85	$10^6 \cdot 10^7$	600 - 840
Beryll	// c	I: 1.2	$10^4 \cdot 10^7$	400 - 800
	// c	II: 1.8	$10^5 \cdot 10^7$	600 - 800
	// a	I: 1.6	$10^6 \cdot 10^7$	680 - 800
Turmalin	// c	I: 0.85	$10^5 \cdot 10^7$	400 - 700
	// a	I: 0.89	$10^5 \cdot 10^7$	400 - 700

\*: Leitungstransportmechanismus I bzw. II

Tab. 1: Überblick über die Leitfähigkeitsdaten.

Aus der Extrapolation dieser Halbkreise gegen ihre Niedrigfrequenzseite auf die Z'-Achse ermittelt sich der Gleichgewichtswiderstand  $R_{DC}^{AC}$ . Aus der Darstellung von  $\log R_{DC}^{AC}$  vs.  $1/T$  (Arrhenius-Diagramm) kann dann die Aktivierungsenergie des jeweiligen Ladungstransportmechanismus abgeleitet werden.

In Tab. 1 ist ein Überblick über die Ergebnisse an den drei Ringsilikaten zusammengestellt. Ausgenommen Turmalin, wurden in der c-Richtung zwei Leitungsmechanismen I, II festgestellt. Die in der a-Richtung durchgeführten Messungen ergaben dagegen jeweils nur einen Leitungsmechanismus (I). Die Aktivierungsenergien ergeben eine deutliche Anisotropie für Cordierit und Beryll. Bei Turmalin liegt die festgestellte Differenz von 0,04 eV im Bereich der Meßgenauigkeit. Ein isotropes Verhalten wäre qualitativ mit den spezifischen Gegebenheiten der Turmalinstruktur erklärbar.

Die beträchtliche chemische Variabilität jedes der drei Ringsilikate macht es schwierig, die experimentell ermittelten Leitungsprozesse ("Halbkreise") bestimmten Leitungsmechanismen zuzuordnen. Im allgemeinen gilt, daß Aktivierungsenergien  $< 1$  eV eher für Elektronenleitung und solche  $> 1$  eV eher für Ionenleitung sprechen. Hierfür erforderliche Untersuchungen an chemisch unterschiedlichen Materialien sind derzeit im Gange.

MIRWALD, P.W., SCHMIDBAUER, E. (1992): Mitt. Österr. Mineralog. Ges., 137, 172 - 173.  
MIRWALD, P.W., SCHMIDBAUER, E. (1993): Ber. Dtsch. Mineral. Ges., Beih. Eur. J. Mineral. 5, 192.  
PALMER D. C., SALJE, E.K. (1990) Phys. Chem. Minerals, 17, 444 - 452.  
ROTH, G., BÖHME, H. (1986) Sol. State Ionics, 18 & 19, 553 - 556.  
SCHMIDBAUER, E., MIRWALD, P.W. (1993) Terra, abstract supplement 1, 5, 500.