

Hochdruckexperimente an Calciumsilikatphasen zur Rekonstruktion der Aufstiegs Geschichte von Diamanten

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt im Fachbereich Geowissenschaften/Geographie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt am Main

von

Holger Kai Steinberg

geboren in Herten

Frankfurt am Main, 2005

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	5
2.	Stand der Forschung	7
3.	Experimentelle Untersuchungen zum Aufbau der Erde	9
4.	Chemische Zusammensetzung des Erdmantels	10
5.	Struktur der Calciumsilikate	11
5.1.	Ca-Walstromit	11
5.2.	Larnit und Si-Titanit	12
5.3.	CaSi ₂ O ₅	13
5.4.	CaSiO ₃ -Perovskit-Struktur	15
6.	Phasenbeziehungen im System CaSiO ₃	16
7.	Hochdruckpresse	18
8.	Aufbau der Presse	25
9.	Vorbereitungslabor	27
10.	Umbau der Belt-Apparatur auf Spindelsteuerung	29
11.	Materialien	30
11.1.	Hartmetall-Würfel	30
11.2.	Oktaeder-Material	32
11.2.1.	Ceramcast-Oktaeder	32
11.2.2.	Magnesiumoxid-Oktaeder	33
11.3.	Dichtungs-Material	33
11.4.	Isolations-Material	35
11.5.	Material der Heizelemente	36
11.5.1.	Graphit	36
11.5.2.	Lanthanchromit Heizelemente	36
11.5.3.	Rhenium-Folien-Öfen	37
11.6.	Thermoelement	37
11.7.	Stahlkanüle	40

12.	Aufbau eines Multi-Anvil-Hochdruckexperiments.....	41
13.	Durchführung eines Multi-Anvil-Experiments	46
14.	Pistonzylinder-Pressen	49
15.	Belt-Pressen.....	51
16.	Kalibrierung der Multi-Anvil-Pressen	53
16.1.	Kaltkalibrierung	53
16.2.	Temperaturkalibrierung.....	55
16.2.1.	Calciumgermanat	55
16.2.2.	SiO ₂	56
16.2.3.	Mg ₂ SiO ₄	56
17.	Herstellung von Startmaterial.....	58
18.	Analytische Methoden.....	62
18.1.	Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD).....	62
18.2.	Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA).....	63
18.3.	Transmissionselektronenmikroskop (TEM).....	64
19.	In situ Hochdruckexperimente	68
20.	Druckverteilung in einem Multi-Anvil-Experiment	75
21.	Reaktionskinetik der Ca-Silikate bei Druckentlastung	78
22.	Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Silikaten.....	82
22.1.	Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit.....	84
22.2.	Löslichkeit in Ca-Walstromit	89
22.3.	Löslichkeit im Larnit-, Si-Titanit-Stabilitätsfeld.....	93
22.4.	Löslichkeit in Ca-Perovskit.....	100
22.5.	Zusammensetzung der Phosphatphase	104
22.6.	Schmelzzusammensetzung.....	111
23.	Vergleich der experimentellen Daten mit natürlichen Ergebnissen.....	112
24.	Zusammenfassung und Ausblick	115

25.	Literaturverzeichnis.....	118
26.	Danksagung.....	129
27.	Lebenslauf.....	131

Anhang

1. Einleitung

Die Faszination an Diamanten geht nicht nur von der Schönheit als geschliffener Edelstein und den Mythen, die diesen Stein umgeben, aus, sondern verbirgt für den Wissenschaftler vielerlei Antworten auf Fragen der Erdentstehung und –zusammensetzung. Die Erforschung dieses faszinierenden Minerals und die Rückschlüsse, die sich daraus schließen lassen, stellen für eine experimentelle Arbeit, wie sie vorliegt, eine besondere Herausforderung dar. Auch wenn es in dieser Arbeit selbst nicht um den Diamanten und seine Eigenschaften geht, so sind die Ergebnisse doch sehr eng mit Diamanten verbunden. Es werden spezielle Mineraleinschlüsse in Diamanten untersucht, die uns Erkenntnisse über Aufbau und Zusammensetzung des tiefen Erdmantels liefern. Der Diamant erweist sich dabei als perfekter Container, der den Zustand dieser Region eingeschlossen und weitestgehend von äußeren Einflüssen und stofflichen Veränderungen isoliert hat. Die Einschlüsse haben sich syngenetisch mit dem Diamanten gebildet und können daher Aussagen über die Bildungsbedingungen von Diamanten in sehr großer Tiefe liefern.

Das Hauptaugenmerk wird hier auf Calciumsilikat-Einschlüsse gelegt. Diese Einschlüsse sind relativ selten, eignen sich aber gut, um anhand von Experimenten vergleichende Untersuchungen in einem einfachen Stoffsystem durchführen zu können. Aufgrund der Paragenese der Calciumsilikat-Einschlüsse mit anderen Mineralen kann eine Aussage über die Druck- und Temperaturbedingungen ihrer Kristallisation und damit der Entstehungstiefe der Diamanten vorgenommen werden. Die Spurenelementgehalte und die Verteilung zwischen verschiedenen Phasen können darüber hinaus Aussagen über das chemische Reservoir liefern. Weitestgehend ungeklärt ist der Aufstiegs Pfad, den Diamanten mit ihren Einschlüssen bis an die Erdoberfläche genommen haben. Die Untersuchung von verschiedenen Phasenumwandlungen, die ein Ca-Silikat-Einschluß in Abhängigkeit von Druck und Temperatur durchläuft, sind ein wichtiger Schlüssel, um diese Aufstiegs geschichte besser verstehen zu können.

In dieser Arbeit wird ein Ansatz unternommen, die Reaktionskinetik der Phasenumwandlungen von Ca-Silikaten zu bestimmen, um daraus die Aufstiegs geschwindigkeit von Diamanten zu ermitteln. Dieser Ansatz ist von besonderem Interesse, da die natürlichen Ca-Silikat-Einschlüsse einen Zustand von unvollständig abgelaufenen Phasenumwandlungen zeigen. Als mögliche Erklärung für diese Beobachtung können zwei unterschiedliche Annahmen gemacht werden. Zum Einen kann ein sehr rascher Aufstieg der Diamanten auch aus sehr großer Tiefe angenommen werden, ähnlich wie er für den explosionsartigen Aufstieg von Diamanten in Kimberlit aus 150 bis 200 km Tiefe angenommen wird. Dabei sind die Aufstiegsraten aus 600 bis 670 km Tiefe so rasch, daß die entsprechenden Phasenumwandlungen nicht vollständig ablaufen können. Der Diamant ist dann aber für längere Zeit im oberen Erdmantel steckengeblieben und erst in einem zweiten Ereignis sehr rasch an die Oberfläche gefördert worden.

Die zweite Annahme ist, daß Diamanten, die sich im unteren Erdmantel gebildet haben, in moderaten Aufstiegsraten in den Oberen Erdmantel transportiert wurden. Dazu müssen die Phasenumwandlungen aber sehr geringe Reaktionsraten haben, da die Umwandlung sonst bei dem Aufstieg vollständig abgelaufen wären.

Zur Klärung werden Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind dabei so gewählt, daß sie einem geothermischen Pfad folgen, damit die experimentellen Ergebnisse mit den Beobachtungen an natürlichen Einschlüssen vergleichbar sind. Die besondere Herausforderung dabei ist, die Druck- und Temperaturbedingung bis zum Unteren Erdmantel experimentell zu erzeugen. Als geeignetes Hochdruckverfahren wird dazu das Multi-Anvil-Verfahren gewählt. Diese Hochdruckmethode eignet sich für die gestellten Anforderungen hervorragend. Es ist möglich, großvolumige Probenmengen auf Drücke bis 250 kbar und Temperaturen bis 2000°C zu bringen und entsprechende Untersuchungen an den Proben vorzunehmen.

Für Experimente bis 60 kbar stehen Pistonzylinder- bzw. Belt-Pressen zur Verfügung. Um den höheren Druckbereich zu erschließen, wurde eine Multi-Anvil-Pressenachbau nach eigenen Vorgaben neu konstruiert, aufgebaut und in Betrieb genommen. Diese Vorarbeiten umfassen den zeitintensivsten Teil der vorliegenden Arbeit, mußten doch viele Unwegsamkeiten bewältigt werden. Dafür konnten aber viele Detaillösungen in die Hochdruckanlage einfließen, die eine Weiterentwicklung gegenüber bestehenden Multi-Anvil-Systemen bedeuten.

Für die kinetischen Untersuchungen wurden *in situ* Multi-Anvil-Experimente durchgeführt. Dafür wurde in Zusammenarbeit mit dem Material Science Laboratory am Synchrotron in Daresbury eine völlig neue Geometrie des Hochdruckaufbaus entwickelt, die es ermöglicht, energiedispersive Beugungsspektren während des Experiments aufzunehmen und Messungen bis zu einem Druck von 150 kbar durchzuführen.

2. Stand der Forschung

Die Erdkruste und der Erdmantel bestehen zum überwiegenden Teil aus Silikaten. Bei niedrigen Drücken ist der Grundbaustein der Silikate das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Bei höheren Drücken ab etwa 100 kbar ändert sich die Koordination von Silicium von der tetraedrischen zu einer oktaedrischen Koordination als $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder. Mit dieser Koordinationsänderung ist ein Anstieg in der Dichte verbunden. Dieser sprunghafte Dichtewechsel wird für die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Erdbebenwellen verantwortlich gemacht und markiert den Übergang zum Unteren Erdmantel. Die Diskussion darüber, ob die Veränderung in der Dichte allein für die Änderung der Ausbreitungsgeschwindigkeit von Schallwellen verantwortlich gemacht werden kann, ist kontrovers und wird wohl erst durch weitere Untersuchungen geklärt werden können.

Der Primitive Erdmantel setzt sich bis 300 km Tiefe aus den Mineralen Olivin, Orthopyroxen, Klinopyroxen und Granat als Hauptkomponenten zusammen. Ab 300 km beginnt sich Pyroxen in Granat als sogenannte Majoritkomponente zu lösen. Bei zunehmendem Druck wandelt sich Olivin in $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ in Spinellstruktur (β -Phase) um. Diese Phasenumwandlung ist mit einem Anstieg in der Dichte verbunden und markiert die Diskontinuitätsgrenze für die Übergangszone ab 410 km Tiefe. Als weitere Phasen kommen mit steigendem Druck zunehmend majoritischer Granat und geringer werdende Mengen an Pyroxen vor. Bereits in der Übergangszone (ab etwa 500 km Tiefe) beginnt die Entmischung von CaSiO_3 -Perovskit aus Granat. In dem Unteren Erdmantel ab 670 km Tiefe liegen dann als wichtigste Phasen Ferroperiklas, Mg,Fe-Perovskit und zu etwa 10 % Ca-Perovskit vor.

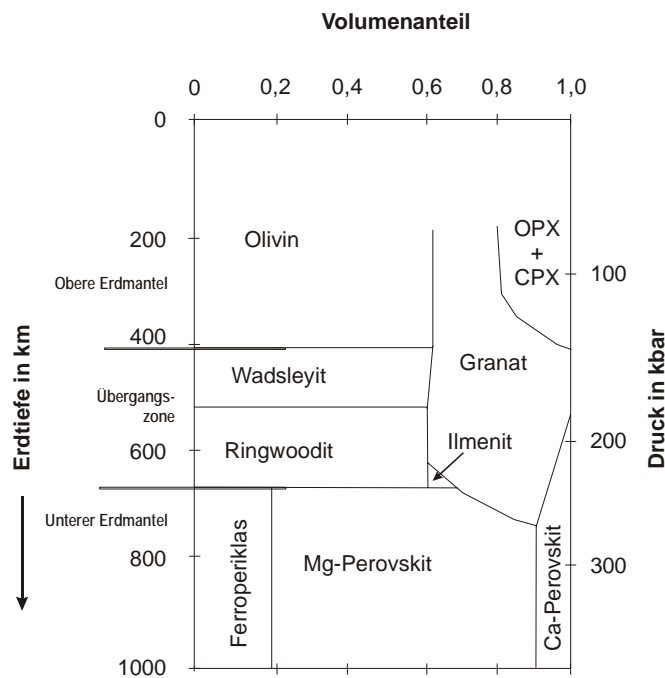


Abbildung 1: Zusammensetzung des Primitiven Erdmantels nach Ringwood, 1991.

Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung und den Phasenbeziehungen im Erdmantel lassen sich direkt an Mantelxenolithen und primären Magmen durchführen. Anhand dieser Untersuchungen ist es möglich, den lithosphärischen Erdmantel bis zu einer Tiefe von etwa 200 km Tiefe zu verstehen. Wichtige Erkenntnisse über die Phasenbeziehungen in der Übergangszone und dem Unteren Erdmantel werden aus der Modellierung geophysikalischer Daten und aus Hochdruckexperimenten erhalten. Eine besondere Bedeutung haben dabei die Untersuchungen von Mineraleinschlüssen in Diamanten erlangt, da sie den unmittelbaren Zugang zu Proben aus diesen Quellregionen im Erdmantel gestatten. Dabei erweisen sich die Diamanten als chemisch inerte Container, die die Minerale vor allen späteren Einflüssen abschirmen und damit vor Alteration und späterer Reequilibrierung mit Reaktionspartnern bewahren.

Durch die Untersuchungen von Diamanten und ihren Mineraleinschlüssen wird zum Einen ein wichtiger Beitrag zum Verständnis der Zusammensetzung des Erdmantels geleistet, zum Anderen erweitern diese Arbeiten das Verständnis der Bildungsbedingungen von Diamanten in der Erdtiefe und der Rekonstruktion der Aufstiegs Geschichte und dem umgebenden Erdmantelmaterial. So zeigen aktuelle Untersuchungen, daß Diamanten aus bis zu 800 km Erdtiefe an die Oberfläche gefördert werden können und damit aus tieferen Bereichen des Erdmantels stammen als bis dahin angenommen wurde (*Harte & Harris, 1994; Harte et al., 1999; Joswig et al., 1999*).

An Hand ihrer Einschlüsse lassen sich Diamanten in eine eklogitische und eine peridotitische Paragenese einteilen (*Meyer & Boyd, 1968, 1972; Sobolev, et al. 1976; Sobolev, 1977; Harris & Gurney, 1979*), die den unterschiedlichen Hauptgesteinen und Bildungsbedingungen entsprechen. Untersuchungen mit Geothermobarometrie zeigen, daß die peridotitischen Diamanten meist bei 50-60 kbar und Temperaturen entsprechend einer 40 mW/m² Schildgeotherme kristallisieren. Für die eklogitischen Diamanten ergeben sich hingegen allgemein höhere Temperaturen, so daß eine größere Herkunftstiefe angenommen werden kann (*Stachel, 2000*). Eine Einteilung in peridotitische und eklogitische Suite trifft auch auf Diamanten aus dem Unteren Erdmantel zu. Charakteristische Einschlüsse für diese Diamanten sind Stishovit koexistierend mit Ca-Silikaten, die der eklogitischen Suite zugeordnet werden bzw. Ferroperiklas koexistierend mit Stishovit, Mg-Perovskite und Ca-Perovskit, die der peridotitischen Suite zugeordnet werden. Bei einer vorliegenden Einschlußparagenese von Ferroperiklas (Mg,Fe)O mit CaSiO₃^{Per}, MgSiO₃^{Per} und SiO₂^{Stish} in Diamanten ist ihre Herkunft aus dem unteren Erdmantel belegt. Bei eisenreicher Gesamtzusammensetzung kann Ferroperiklas zusammen mit der SiO₂-Phase Stishovit nur in Tiefen größer als 660 km nebeneinander koexistieren, ohne dabei zu Olivin oder zu Fe-Perovskit zu reagieren.

3. Experimentelle Untersuchungen zum Aufbau der Erde

Zum Verständnis der Prozesse, die im Erdinnern ablaufen, werden nicht nur Untersuchungen an natürlichen Proben durchgeführt, sondern ein Großteil des heutigen Verständnisses kommt aus experimentellen Untersuchungen. Begonnen wurde mit entsprechenden Experimenten in den fünfziger Jahren. Zu dieser Zeit standen aber geeignete apparative Verfahren für die Simulation der Druck- und Temperaturbedingungen im Erdinnern noch nicht zur Verfügung. Grundlegende Studien führte *Ringwood* durch, der jedoch nicht das Verhalten von silikatischen Proben untersuchte, sondern Experimente an analogen Germanatverbindungen durchführte. Diese zeigen bereits bei geringeren Drücken entsprechende Umwandlungen und ermöglichen eine Prognose für Reaktionen, die im Erdinnern ablaufen.

Im Laufe der Zeit wurden Verfahren zur Erzeugung hoher Drücke entwickelt, die mit der Einführung von Wolframcarbid-Hartmetallmaterialien einen Vorwärtsschub erfuhren. Vorangetrieben wurde die Entwicklung auch durch die Experimente zur ersten Synthese von Diamanten, die 1955 gelang. Mit diesen neuen experimentellen Methoden war es möglich, Bedingungen des Oberen Erdmantels zu simulieren und die Reaktionen von natürlichen oder vereinfachten synthetischen Proben zu untersuchen. 1960 wurde von *Boyd et. al.* (1960) eine Stempelzylinder-Anlage entwickelt, mit der Drücke von 50 kbar und Temperaturen von 1750°C erzeugt werden konnten. In der folgenden Entwicklung wurde der Druckbereich durch die Fortschritte bei den Beltapparaturen erweitert. Mit der Einführung von Multi-Anvil-Anlagen (*Walker et. al.*, 1990, *Walter et al.*, 1995) sind heute Experimente bis zu einem Druckbereich von 250 kbar möglich, was einer Erdtiefe von ungefähr 700 km entspricht. Mit modernen, laserbeheizten Diamantstempelzellen können darüber hinaus Experimente bei Drücken durchgeführt werden, die über die Bedingungen im Erdkern hinausgehen.

Untersuchungen an Hochdruckphasen zeigen, daß einige von ihnen bei Druckentlastung amorphisieren und damit keine direkte Aussagen über die Struktur möglich sind. Um die Eigenschaften dieser Proben direkt unter Druck und Temperatur *in situ* untersuchen zu können, stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Bei den Diamantstempelzellen können jedoch nur sehr kleine Probenmengen untersucht werden und die Temperatur ist für Langzeitstudien nach wie vor limitiert. Demgegenüber bieten die in dieser Arbeit eingeführten Verbesserungen für *in situ* Untersuchungen in Multi-Anvil-Experimenten einige Vorteile. Mit diesen Verbesserungen ist die Untersuchung größerer Probenmengen *in situ* möglich geworden. Notwendig sind dafür Multi-Anvil-Pressen direkt gekoppelt an energiereiche Synchrotronquellen mit modernen Detektorsystemen.

4. Chemische Zusammensetzung des Erdmantels

Auf der Grundlage von geophysikalischen Untersuchungen läßt sich nur im bedingten Maße die chemische Zusammensetzung des Erdmantels ableiten. Wichtige Erkenntnisse stammen aus der Untersuchung von primären Erdmantelschmelzen, die an den mittelozeanischen Rücken, den ozeanischen Inseln oder an ultramafischen Gesteinen vorkommen. Ergänzt werden die Erkenntnisse durch zahlreiche Untersuchungen an Meteoriten, den sogenannten C1-Chondriten, die in ihrer chemischen Zusammensetzung dem unfraktionierten Erdmantelmaterial entsprechen. Aus diesen Untersuchungen wurde das Modell der heutigen Erdzusammensetzung abgeleitet, wobei der gesamte Erdmantel eine relativ homogene chemische Zusammensetzung aufweist, der Obere Erdmantel hingegen aufgrund weitreichender Konvektionsströme eine komplexere Zusammensetzung zeigt. Aufgrund von partieller Aufschmelzung im Oberen Erdmantel und der ständigen Extraktion von kontinentaler und ozeanischer Kruste kommt es zur Verarmung an lithophilen Elementen. Als gegenläufiger Prozeß wird aber auch krustales Gestein durch Subduktion wieder in den Erdmantel zurückgeführt. Wie aktuelle Untersuchungen belegen, kann die Subduktion bis in den Unteren Erdmantel erfolgen und ein Absinken teilweise bis zur Erdmantel-Kerngrenze ist wahrscheinlich.

Nach diesen Untersuchungen ergibt sich für die Zusammensetzung des primitiven Erdmantels folgende chemische Zusammensetzung (*McDonough & Sun, 1995*):

Table 1: Chemische Zusammensetzung des Primitiven Erdmantels.

Oxid	Gehalt in %
SiO ₂	45,00
TiO ₂	0,20
Al ₂ O ₃	4,45
Cr ₂ O ₃	0,38
FeO	8,05
MnO	0,135
MgO	37,80
NiO	0,25
CaO	3,55
Na ₂ O	0,36
K ₂ O	0,029
P ₂ O ₅	0,021

Zum Verständnis der Phasenbeziehungen im Erdmantel und der Zusammensetzung von koexistierenden Phasen bieten sich Experimente in vereinfachten peridotitischen und eklogitischen Systemen an. Das einfachste Modellsystem, um zwei koexistierende Pyroxene und die Verteilung von Ca und Mg in Abhängigkeit von Druck und Temperatur zu beschreiben, ist das CMS-System (CaO-MgO-SiO₂). Arbeiten dazu stammen von *Lindsley* (1980).

Für die Rekonstruktion der Aufstiegsgeschichte von Diamanten aus dem Unteren Erdmantel sind die Phasenbeziehungen von Calciumsilikaten und die Spurenelementverteilung in den entsprechenden Hochdruckphasen von besonderer Bedeutung. Für die Erklärung von möglichen Einbaumechanismen und Substitutionsreaktionen ist eine strukturelle Betrachtung der verschiedenen Calciumsilikatphasen erforderlich.

5. Struktur der Calciumsilikate

In der Natur sind nur wenige reine Calciumsilikate bekannt. Das verbreitetste Calciumsilikat, welches bei Oberflächenbedingungen vorkommt, ist Wollastonit, β -CaSiO₃, ein Kettensilikat (triklin mit der Raumgruppe $P\bar{1}$). Bei hohen Temperaturen über 1125 °C wandelt sich diese Phase in Pseudowollastonit um.

5.1. Ca-Walstromit

Ca-Walstromit ist eine Hochdruckphase von CaSiO₃, die oberhalb von ca. 900 °C und 30 kbar stabil ist. Diese ebenfalls trikline Phase (Raumgruppe $P\bar{1}$) ist isostrukturell zu Walstromit, Ca₂BaSi₃O₉. In der Literatur wird diese Phase auch als γ -Wollastonit oder Wollastonit II bezeichnet. Die Hauptbaueinheiten dieser Struktur sind offene Si₃O₉-Ringe. Zwischen den Ringen sind Lagen von irregulär angeordneten Calciumatomen eingebaut. Die Lagen der Ca-Atome definieren eine Ebene parallel zu (101). Die Ebenen sind über die Si₃O₉-Ringe und eingelagerten Ca(2)-Oktaeder miteinander verknüpft. In der Elementarzelle liegen drei unterschiedliche Ca-Positionen vor, zwei Ca-Atome Ca(2) und Ca(3) haben eine oktaedrische Koordination, das dritte Ca-Atom Ca(1) eine achtfache Koordination, wobei das Koordinationspolyeder stark gestört elongiert ist (*Trojer*, 1968, 1969, *Joswig et al.*, 2003). Folgende Gitterparameter wurden für die trikline Zelle verfeinert:

Tabelle 2: Gitterparameter für triklinen Ca-Walstromit, Joswig et al. (2003).

Gitterparameter	
a	= 6,675 [Å]
b	= 9,285 [Å]
c	= 6,638 [Å]
α	= 83,70°
β	= 76,43°
γ	= 69,81°
V	= 375,16 [Å ³]

In natürlichem Walstromit, Ca₂BaSi₃O₉, wird die Ca(2)-Position von Barium besetzt.

Für die Hochdruckphase Ca-Walstromit ist die Dichte größer als die von Wollastonit (2,88 g/cm³). Sie wurde mit 3,05 g/cm³ ermittelt (Trojer, 1969).

5.2. Larnit und Si-Titanit

Bei Druckerhöhung ab ca. 9.3 GPa disproportioniert CaSiO₃^{Wal} zu CaSi₂O₅ (Si-Titanit) + Ca₂SiO₄ (Larnit, monoklines β -Ca₂SiO₄). Larnit ist ein monoklines Hochdruckmineral. Die früheste Strukturbestimmung stammt von Midgley (1952). Weitere Strukturverfeinerungen sind von Cruickshank (1963), Saalfeld (1975), Jost et al. (1977) durchgeführt worden. Die Umwandlung zu β -Ca₂SiO₄ findet bei Raumtemperatur ab einem Druck von 17 kbar statt. Die Phasenumwandlung läuft über einen großen Druckbereich kontinuierlich ab. Während dieses Übergangs liegt neben der β -Phasen auch die bei Atmosphärenbedingung stabile γ -Phase vor. Dies weist darauf hin, daß die Umwandlung der γ - in die β -Phase kinetisch gehemmt ist. Bei höheren Temperaturen findet die Phasenumwandlung schneller statt. Mit diesem Phasenübergang ist eine Abnahme des Zellvolumens bei der β -Phase um 12 % verbunden. Untersuchungen zu dieser Druckumwandlung wurden von Hanic et al. (1987) durchgeführt.

Tabelle 3: Gitterparameter für monoklinen β -Ca₂SiO₄ (Larnit), Jost et al. (1977).

Gitterparameter	
a	= 5,502 Å
b	= 6,745 Å
c	= 9,297 Å
β	= 94,59°

Die monokline β - Ca_2SiO_4 Phase macht eine Phasenumwandlung zu einem orthorhombischen α - Ca_2SiO_4 Polymorph. Wang & Weidner (1994) beobachteten die Umwandlung der β -Phase in eine α_{H} ' Phase bei 1100° und 90 kbar.

Tabelle 4: Gitterparameter für die orthorhombische Hochdruckphase von Larnit, Saalfeld (1975).

Gitterparameter		
a	=	5,59 Å
b	=	6,85 Å
c	=	9,49 Å

Die Phase γ - Ca_2SiO_4 kristallisiert in Olivinstruktur und ist die unter Atmosphärenbedingung thermodynamisch stabile Phase (Smith et al., 1963, Czaya, 1971). Zu dieser Phase wird eine isotype Phase mit der Zusammensetzung CaKPO_4 beschrieben (Bredig 1943). Diese Phase ist von besonderem Interesse, da sie ein Beispiel für eine vollständige Substitution von Silicium durch Phosphor und dem Ersatz von Calcium durch Kalium für den entsprechenden Ladungsausgleich darstellt.

Als weitere Polymorphe von Ca_2SiO_4 werden verschiedene Hochtemperaturphasen als α - Ca_2SiO_4 beschrieben. Der Phasenübergang von der γ - in die α -Phase ist mit einer Verringerung des Zellvolumens um 8 % verbunden. Von der α - Ca_2SiO_4 Phase werden verschiedene Überstrukturen beschrieben (α_{L} ' $\langle 2a, b, 2c \rangle$, α_{L} ' $\langle a, 3b, c \rangle$) und eine α -Phase mit trigonal/hexagonaler Symmetrie (Ghosh et al., 1979, Barbier et al., 1985, Remy et al., 1995).

5.3. CaSi_2O_5

Die Phase CaSi_2O_5 ist isostrukturell zu Titanit (CaTiSiO_5). In der Struktur ist Ti vollständig durch ein oktaedrisch koordiniertes Silicium ersetzt ($\text{CaSi}^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_5$). Kanzaki et al. (1991) beschrieben diese Hochdruckphase, die bei „Quench-Experimenten“ untersucht wurde. An synthetischem CaSi_2O_5 wurde von Angel (1997) die Struktur bestimmt. CaSi_2O_5 und CaTiSiO_5 bilden eine vollständige Mischkristallreihe (Knoche et al., 1998, Kubo et al., 1997).

CaSi_2O_5 , im Folgenden als Si-Titanit bezeichnet, hat bei Raumdruck eine trikline Symmetrie mit der Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ und transformiert bei einem Druck zwischen 1,7 und 2,0 kbar in eine monokline Zelle. Mit der Strukturumwandlung ist eine Volumenänderung von 2,9% verbunden. Während in der triklinen Phase $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder sowie $[\text{SiO}_5]$ -Polyeder vorliegen, enthält die monokline Phase nur Tetraeder und Oktaeder (Angel, 1997). Bei der Strukturumwandlung ändert sich die Koordination der $[\text{SiO}_5]$ -Polyeder zu dem höher

koordinierten $[\text{SiO}_6]$ -Oktaeder. Diese Hochdruckphase entspricht dem Titanit-Strukturtyp. In der Struktur liegen Ketten aus $[\text{SiO}_6]$ -Oktaedern vor, die parallel der a-Achse verlaufen. Die Ketten sind untereinander über die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder eckenverknüpft. Die Gitterparameter wurden von *Kanzaki et al.* (1991) ermittelt; später konnten von *Angel* (1997) die Gitterparameter nochmals verfeinert und eine Strukturbestimmung durchgeführt werden.

Table 5: Vergleich der Gitterparameter für monoklines CaSi_2O_5 (Si-Titanit) *Kanzaki et al.* (1991) mit *Angel* (1997).

	<i>Kanzaki</i> (1991)	<i>Angel</i> (1997)
a =	6,542 (4)	6,5430 (6) Å
b =	8,392 (5)	8,3918 (4) Å
c =	6,343 (2)	6,3416 (5) Å
β =	113,06° (3)	113,175° (6)

Für die theoretische Röntgendichte wurde ein Wert von 3,67 g/cm³ berechnet.

Erst nachdem aufgrund von experimentellen Untersuchungen Struktur und Eigenschaften von einigen Ca-Silikat-Hochdruckphasen bestimmt waren, gelang es recht sensationell, diese auch als Mineral-Einschlüsse in Diamanten in der Natur nachzuweisen (*Joswig et al.*, 1999). In einer Serie von Diamanten aus Guinea wurden die neuen Ca-Silikat-Einschlüsse durch *in situ* Röntgenuntersuchungen und Mikrosondenanalyse entdeckt. In den untersuchten Diamanten konnte Ca-Walstromit (CaSiO_3) erstmals beschrieben werden und die Paragenese Larnit (β - Ca_2SiO_4) und Si-Titanit (CaSi_2O_5) wurde als Einschluß neu gefunden. In den Diamanten liegen die Ca-Silikat-Einschlüsse zusammen mit Ferroperiklas (Mg,Fe)O, Coesit (SiO_2) und Eisensulfid (Pyrrhotit) vor. Diese zuvor noch nicht beschriebene Paragenese wurde als retrograde Phasenumwandlung der Ca-Silikate aus ursprünglich CaSiO_3 -Perovskit interpretiert und belegt damit die Herkunft der Diamanten aus der Übergangszone oder dem Unteren Erdmantel.

Die drei neu entdeckten Ca-Silikate zeigten sich als chemisch sehr rein. In dem Larnit wurde als Verunreinigung 0,5 % P_2O_5 und je 0,3 % K_2O und SrO nachgewiesen. Kalium und Phosphor liegen dieser Phase in einem molekularen Verhältnis von 1 : 1 vor, was einer Löslichkeit als eine CaKPO_4 -Komponente im Larnit entspricht.

Si-Titanit zeigt im Gegensatz dazu geringe Gehalte an TiO_2 (0,15 %) und Al_2O_3 (0,4 %). In dieser Phase ist der Phosphorgehalt mit 0,08 % P_2O_5 sehr gering. Außerdem werden keine nennenswerten Mengen K_2O und SrO eingebaut. Das zwischen diesen beiden Phasen eingelagerte Band aus Ca-Walstromit zeigt intermediäre Gehalte an P_2O_5 und SrO (beide 0,2 %), Al_2O_3 und K_2O (beide 0,1 %), wobei in dieser Phase eine Löslichkeit von Kalium als KPO_3 vorliegen könnte.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung von Ca-Silikateinschlüssen in Diamanten aus Guinea (Joswig et al., 1999).

Oxid	KK-32			KK-44g
	Ca ₂ SiO ₄ Larnit	CaSi ₂ O ₅ Si-Titanit	CaSiO ₃ Ca-Wal	CaSiO ₃ Ca-Wal
P ₂ O ₅	0,54	0,08	0,20	≤0,01
SiO ₂	34,18	66,64	50,90	51,33
TiO ₂	≤0,01	0,15	0,02	0,01
Al ₂ O ₃	0,01	0,36	0,13	0,06
Cr ₂ O ₃	≤0,01	0,02	0,01	≤0,01
FeO	0,03	0,02	0,14	0,04
MnO	0,03	0,03	0,09	0,02
NiO	≤0,01	≤0,01	≤0,01	≤0,01
MgO	0,02	0,03	0,09	0,03
CaO	64,25	31,67	47,47	47,70
SrO	0,32	0,04	0,21	0,21
K ₂ O	0,28	≤0,01	0,10	0,07
NaO	0,06	≤0,02	≤0,02	0,03
Total	99,73	99,05	99,37	99,50

5.4. CaSiO₃-Perovskit-Struktur

CaSi₂O₅ + Ca₂SiO₄ rekombinieren bei Drucken über 120 kbar zu CaSiO₃ in Perovskitstruktur. Die Schwierigkeit bei der Untersuchung des Ca-Perovskit besteht darin, daß diese Hochdruckphase nicht aus Experimenten abgeschreckt werden kann, da sie dabei amorphisiert. Ringwood & Major (1967, 1971) haben diese Eigenschaft beschrieben. Von Liu & Ringwood (1975) stammen Experimente mit einer Diamantstempel-Zelle, die das Verhalten von Ca-Perovskit bei Druckentlastung beschreiben. Aufgrund der Amorphisierung von Ca-Perovskit bei Druckentlastung sind *in situ* Experimente geeignet, um kristallchemische Untersuchungen daran durchzuführen.

Anhand von fünf Röntgenpeaks bei Atmosphärenbedingung wurde von Kanzaki et al. (1989) für Ca-Perovskit eine kubische Zelle verfeinert. Die Gitterkonstante wird mit $a = 3,564 (4) \text{ \AA}$ und einem Zellvolumen von $45,58 (7) \text{ \AA}^3$ angegeben. *In situ* Untersuchungen stammen von Wang & Weidner (1994), die bei 112 kbar und 900 °C eine Gitterkonstante von $a = 3,4998 (5) \text{ \AA}$ und ein Zellvolumen von $44,73 (7) \text{ \AA}^3$ ermittelten.

6. Phasenbeziehungen im System CaSiO₃

Erste grundlegende, experimentelle Arbeiten zur Phasenbeziehung der Ca-Silikate bei Drücken bis zu 35 kbar wurden von *Essene* (1974) und *Huang & Wyllie* (1975) durchgeführt. *Gasparik et al.* (1994) und *Wang & Weidner* (1994) untersuchten die Phasenumwandlungen von Larnit und Titanit zu Ca-Perovskit mit Multi-Anvil-Experimenten. Experimente mit einer Diamant-Stempelzelle zu den Phasenbeziehungen der Ca-Silikate stammen von *Shim et al.* (2000).

Die bei Raumbedingung stabile Ca-Silikatphase ist Wollastonit. Dieser wandelt sich bei 1125 °C und 1 bar Druck in die Phase Pseudowollastonit um. Der Schmelzpunkt liegt bei 1544 °C. Die Schmelzkurve hat einen Verlauf von $dP/dT = 580 \text{ bar/}^\circ\text{C}$ und erreicht bei 1588 °C und 23 kbar einen Tripelpunkt, in dem der Solidus die Phasengrenze der Wollastonit/Pseudowollastonit Umwandlung trifft.

Die Wollastonit/Ca-Walstromit Phasengrenze hat eine leicht negative Steigung ($dP/dT = -8,4 \text{ bar/}^\circ\text{C}$) und erreicht den Solidus in einen Tripelpunkt bei 1598 °C und 27,5 kbar. Von diesem Punkt ausgehend zeigt die Schmelzkurve von Ca-Walstromit eine moderate Steigung auf eine Temperatur von 1800 °C bei 80-100 kbar.

Die Disproportionsreaktion von Ca-Walstromit zu Larnit und CaSi₂O₅-Titanit beschreibt *Gasparik et al.* (1994) durch die Zustandsgleichung:

$$P \text{ (GPa)} = 7,9 + 0,0014 * T \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Bei 105 kbar und 1800 °C trifft die Phasengrenze auf den Solidus. Die Steigung der Schmelzkurve von Larnit und Titanit ist beträchtlich und verläuft von 1800 °C auf 2150 °C bei 130 kbar.

Die Rekombination von Larnit und Si-Titanit zu Ca-Perovskit nähert *Gasparik et al.* (1994) durch folgende Zustandsgleichung an:

$$P \text{ (GPa)} = 9,0 + 0,0021 * T \text{ (}^\circ\text{C)}$$

Die Schmelzkurve von Ca-Perovskit hat eine steile Steigung mit einer Erhöhung der Schmelztemperatur um 400 °C in dem Druckbereich von 130 auf 150 kbar. Schmelzexperimente von Ca-Perovskit bis 430 kbar wurden von *Zerr et al.* (1997) durchgeführt. Untersuchungen zur Stabilität von Ca-Perovskit, wonach Ca-Perovskit bis Drücke über 134 GPa und damit über die Mantel-Kern-Grenze hinaus stabil ist, stammen von *Mao et al.* (1989). Bis zu diesem Druckbereich wurde keine weitere Phasenumwandlung von CaSiO₃-Perovskit beobachtet.

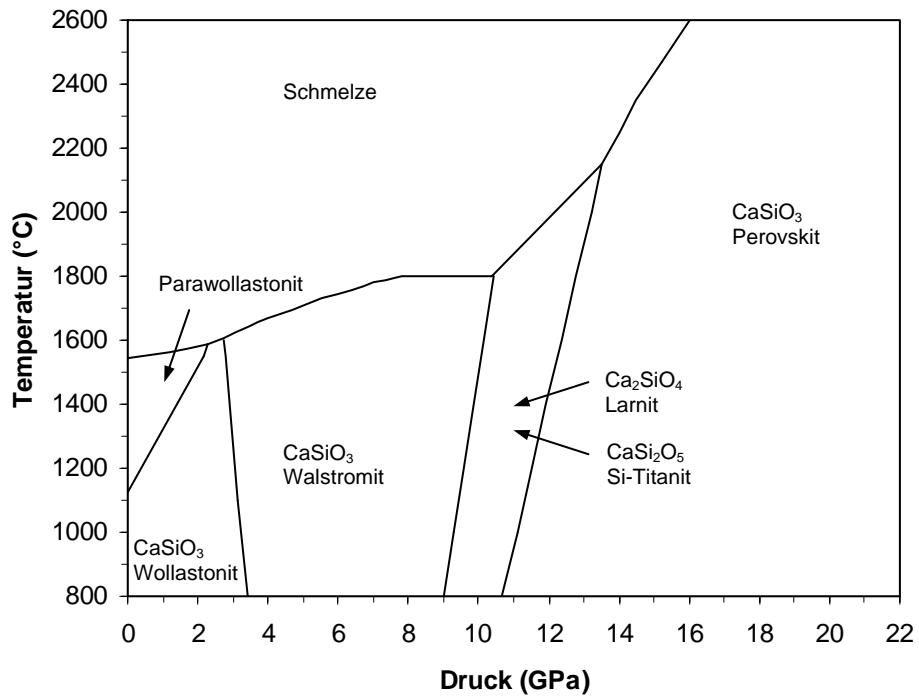


Abbildung 2: Phasendiagramm im System CaSiO_3
Gasparik et al. (1994).

7. Hochdruckpresse

Für die Hochdruckexperimente wurde eine hydraulische 800 t Presse als verschraubte Rahmenkonstruktion gebaut (s. Abbildung 3). Der Pressenrahmen besteht aus vier Rahmenplatten, die über vier Stahlbolzen miteinander verschraubt sind. In die Stahlplatten ist ein Ausschnitt gefräst, der zur Aufnahme des Hydraulikzylinders, des *Walker Moduls* und unterschiedlichen Druckplatten erforderlich ist. Für die Rahmenplatten wird ein zugfester Baustahl *St 52-3* verwendet. Jede Platte ist 74 mm stark und hat eine Breite von 860 mm. Aufgrund dieser Rahmenkonstruktion ist eine sehr kompakte Bauform möglich, die wegen der beengten Raumverhältnisse im neuen Multi-Anvil-Hochdrucklabor erforderlich ist. Die gesamte Hochdruckpresse hat eine Abmessung von 860 mm Breite, 350 mm Tiefe und eine Höhe von 2210 mm.

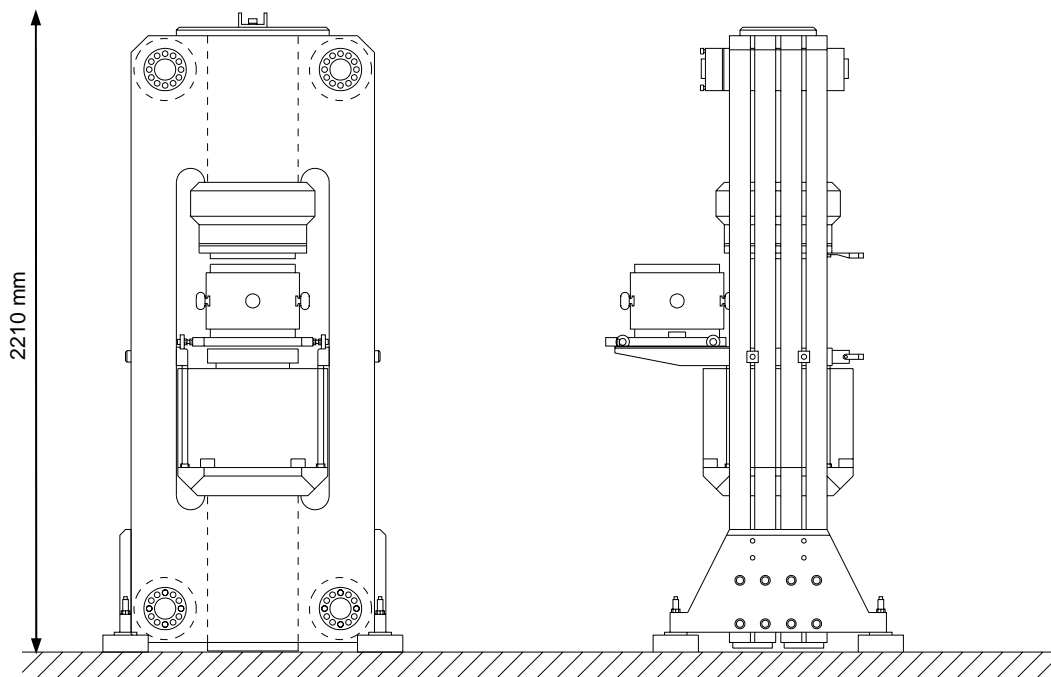


Abbildung 3: Schematische Front- und Seitenansicht der Hochdruckpresse. In der Seitenansicht sind die vier Rahmenplatte zu erkennen. Im Zentrum des Rahmenausschnitts ist die Hochdruckzelle dargestellt, die beweglich auf einem Tisch gelagert ist, darunter ist der Hydraulikzylinder eingebaut.

Der Hydraulikzylinder der Firma *Agirossi* weist mit 380 mm bei eingefahrenen Kolben eine sehr geringe Bauhöhe auf und ist für die Pressenkonstruktion von Vorteil, weil dadurch eine arbeitsgerechte Höhe der Hochdruckzelle erzielt werden kann. Es handelt sich um einen doppelwirkenden Zylinder mit reibungsarmen Dichtungen. Der Zylinderkolben hat einen Durchmesser von 380 mm und erzeugt bei 700 bar maximalem Öldruck der Anlage eine Presskraft von 7939 kN. Der maximale Hub des Hydraulikzylinders beträgt 50 mm.

Die Anlage wird mit Ölhydraulik betrieben. Der anwendbare Öldruck ist durch die Pressensteuerung auf 700 bar begrenzt und durch ein Sicherheitsventil gegen Überdruck abgesichert. Der Hydraulikzylinder wird für das schnelle Verfahren mit einer Zahnradschlepppumpe betrieben, die nur geringe Drucke aufbaut, dafür aber mit einem großen Volumenstrom arbeitet. Mittels dieser Pumpe wird die Hochdruckzelle gegen die obere Druckplatte gefahren, bzw. nach einem durchgeführten Experiment der Pressenkolben zurückgefahren. Die Pumpe sitzt in einem Tank mit 10 l Ölvorrat, der gleichzeitig als Kühlung der Pumpe dient.

Der eigentliche Druckaufbau wird über ein Spindelhubgetriebe erzeugt. Die Spindelhubeinheit ist eine Säulenkonstruktion bestehend aus vier M36 Gewindestangen und zwei Druckplatten (s. Abbildung 4). Angetrieben wird die Spindeleinheit durch einen Schrittmotor mit einem maximalen Drehmoment von 16,5 Nm. Der Motor macht 200 Schritte pro Umdrehung. Das Spindelhubgetriebe wird von der Firma *Benzler* gebaut. An dem Schrittmotor ist ein Kegelstirnradgetriebe als Vorgetriebe mit einer Untersetzung von 38:1 angesetzt. Dieses Getriebe zeichnet sich durch eine geringe Baugröße und geringe Reibungsverluste aus. Das Getriebe wirkt auf das eigentliche Spindelhubgetriebe, das aus einer Trapezspindel mit 90 mm Durchmesser und einer Steigung von 12 mm pro Umdrehung besteht. Die maximale Druckkraft des Spindelgetriebes ist 300 kN. Die Spindel hat eine Untersetzung von 28:1. Der maximale Hubweg der Spindel beträgt 500 mm. An der Spindel angeflanscht ist ein Hydraulikzylinder der Firma *Enerpac*. Die Spindel drückt gegen diesen Zylinder, der das Öl komprimiert und so den Öldruck aufbaut. Der Kolben hat einen Durchmesser von 65 mm und erzeugt eine maximale Kraft von 232 kN bei 700bar. Der maximale Verfahrweg des Spindelzylinders beträgt 362 mm.

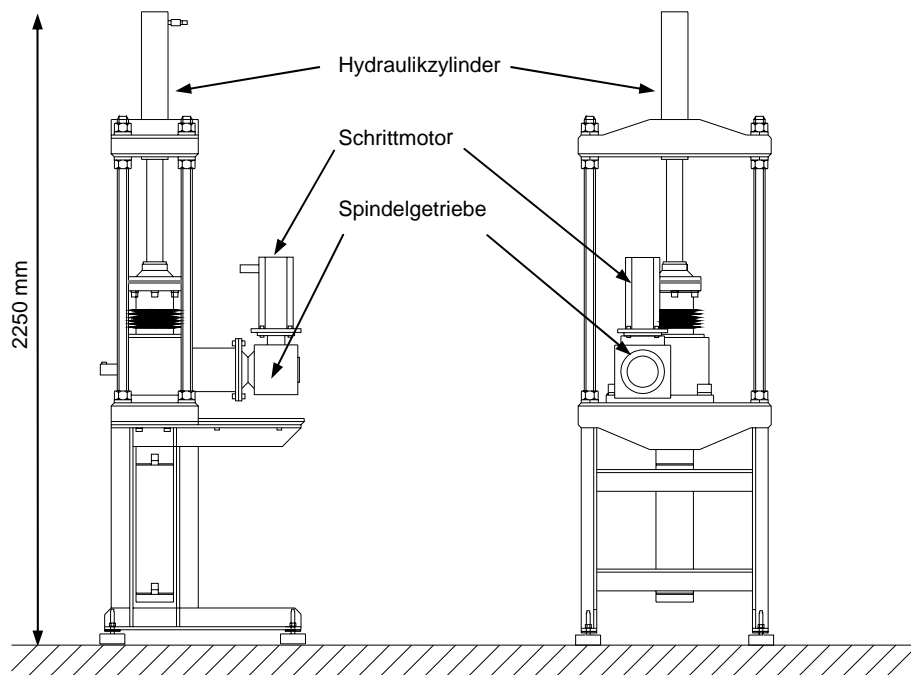


Abbildung 4: Schematische Front- und Seitenansicht der Spindelhubeinheit. In der Mitte des freistehenden Gestells ist das Spindelgetriebe erkennbar, an dem Getriebe angeflanscht ist der Schrittmotor, senkrecht über dem Getriebe ist der Hydraulikzylinder angeordnet.

Als Hochdruckzelle kommt ein „Walker Modul“ der Firma *Rockland Research, USA*, zum Einsatz. Das Modul besteht aus einem Druckring mit einem Innendurchmesser von 178 mm, in dem sechs Stahlkeile, sog. „Wedges“, eingesetzt werden. Diese Druckkeile übertragen die Kraft auf die Hartmetall-Würfel. Das Modul ist für 1000 t maximale Presskraft ausgelegt. Um den Druckring ist ein äußerer Sicherheitsring befestigt. Der Druckring mit dem Sicherheitsring lagert „schwimmend“ mittels O-Ringen zwischen zwei Druckplatten. Dadurch wird die Reibung reduziert und es findet eine gleichmäßige Kraftübertragung statt. In die obere und untere Druckplatte ist jeweils eine Kühlschleife eingefräst.

Die elektrische Versorgung der gesamten Hochdruckanlage ist so ausgelegt, daß sie über eine zentrale Stromspeisung verfügt. Dadurch ist die komplette Anlage über einen Hauptschalter vom Versorgungsnetz abschaltbar.

Die Hydraulikeinheit wird über eine Zahnradpumpe betrieben, die über einen Frequenzumformer elektrisch angesteuert wird. Mit Hilfe des Frequenzumformers wird der Volumenstrom geregelt.

Der Schrittmotor der Spindleinheit wird über eine elektronische Schrittmotorsteuerung angesteuert. Die Schrittmotorsteuerung ist auf eine maximale Frequenz von 20.000 Hz eingestellt; damit macht der Motor maximal 100 Umdrehungen pro Sekunde.

Um die Experimente zu heizen, sind zwei Wechselstromtransformatoren installiert. Sie haben eine maximale Abgabeleistung von jeweils 3000 Watt. Für die Experimente mit Graphit bzw. Rhenium als Ofenmaterial ist ein Transformator mit 6 Volt und 500 Ampere vorgesehen. Für die Experimente mit Lanthanchromit als Ofenmaterial ist eine höhere Spannung notwendig. Dafür ist ein Transformator mit 48 Volt und 62,5 Ampere vorgesehen. Die Transformatoren werden über eine Thyristorleistungssteuerung geregelt, die mit einer Leistungsbegrenzung von 1200 Watt ausgelegt ist.

Die Ventilsteuerung der Hydraulik, die Relais und die Anzeigen werden über programmierbare Logikmodule angesteuert. Dies hat den Verdrahtungsaufwand erheblich reduziert und ermöglicht die Verknüpfung von Schaltfunktionen. Alle manuell auszuführenden Schalt- und Steuerfunktionen sind auf einem mobilen Tastpult angeordnet (s. Abbildung 5).

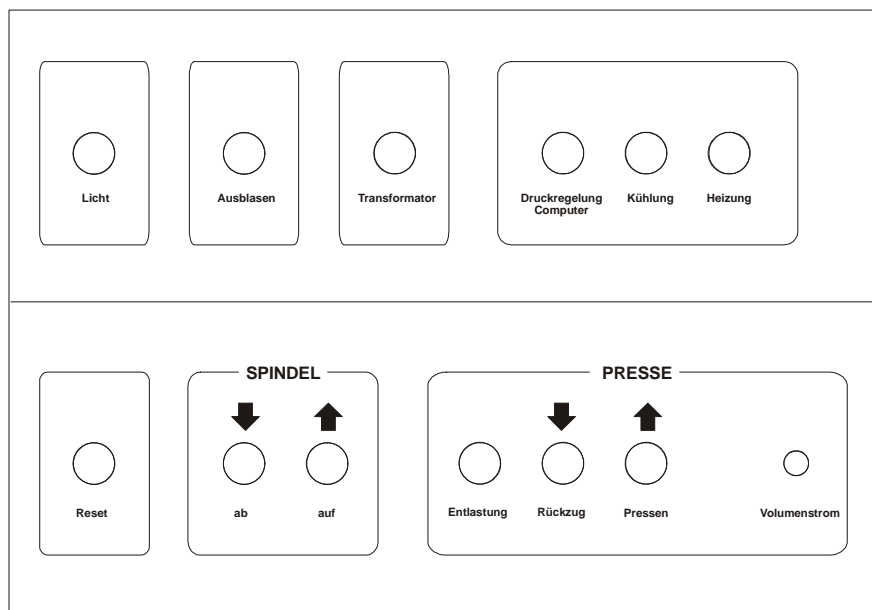


Abbildung 5: Anordnung der Schalter auf dem Bedienpult.

Die Funktionen der Schalter werden im Folgenden erklärt. Oben links auf dem Tastpult befindet sich ein Schalter zum Ein-/Ausschalten der Beleuchtung über der Presse. Der Halogenstrahler erleichtert Arbeiten im Hochdruckmodul, wie z. B. das Verdrahten des Thermoelements. Rechts neben diesem Schalter ist ein weiterer angeordnet, mit dem die Druckluft zum Ausblasen der Kühlleitung zugeschaltet wird. Dieser Schalter wird nach einem Experiment benötigt, um die an die Hochdruckzelle angeschlossenen Kühlleitungen für einige Minuten zum Trocknen zu durchblasen. In der Mitte des Tastpults befindet sich der Umschalter für die Transformatoren. Mit diesem Schalter wird zwischen dem 6 V und dem

48 V Transformator gewechselt. In dem rechten Dreier-Bedienfeld sind Schalter angeordnet, die nacheinander zugeschaltet werden können. Links ein Schalter zum Wechseln zwischen manueller Steuerung und Computersteuerung. Ist die Computersteuerung aktiviert, wird dies durch eine Kontrollleuchte auf den Anzeigemodulen dargestellt. Daneben befindet sich der Schalter zum Zuschalten der Kühlung. Die zugeschaltete Kühlung wird ebenfalls durch eine blaue Kontrollleuchte angezeigt. Dieser Schalter ist mit einer Sicherheitsschaltung versehen. Wenn nach 2 min. keine ausreichende Wassermenge durch den Wasserwächter im Rücklauf geflossen ist, wird die Kühlung automatisch wieder abgeschaltet. Ganz rechts wird die Heizung zugeschaltet. Als Kontrollleuchte ist dafür eine gelbe LED vorgesehen. Mit diesem Schalter wird die Thyristorsteuerung zugeschaltet. Dieser Schalter kann erst zugeschaltet werden, wenn die Kühlung aktiviert ist.

In der unteren Schalterreihe befindet sich ganz links ein Reset-Schalter. Damit können alle Funktionen zurückgesetzt und Fehlermeldungen quittiert werden. Daran anschließend befindet sich das Bedienfeld „SPINDEL“. Mit den Auf- und Abtastern kann die Spindel im manuellen Modus verfahren werden. Um die Spindel zu verfahren, ist zu beachten, daß sich der Zylinderhub unter 7,0 mm befindet. Erst dann wird ein Sicherheitsrelais freigegeben, um eine Beschädigung des Moduls durch einen zu weit ausgefahrenen Pressenkolben zu verhindern. Der Verfahrweg der Spindel wird durch zwei Endschalter begrenzt. Ist die Spindel beim Zurückfahren an den unteren Endschalter gefahren, muß sie - um aus den Totbereich des Schalters zu kommen- wieder ein Stück nach oben verfahren werden. Der Schrittmotor stoppt automatisch nach dem Verlassen des Totbereichs.

Neben dem Bedienfeld der Spindel befindet sich das Feld „PRESSE“. Links in dem Feld befindet sich der Schalter „Entlastung“ zum Zuschalten des pneumatischen Druckentlastungsventils. Dieser wird aktiviert, wenn der Restöldruck über das Feinjustierventil abgelassen werden soll. Daneben befinden sich zwei Taster zum Verfahren des Pressenkolben über die Zahnradpumpe. Mit dem Drehpotentiometer, der neben diesen Tastern angeordnet ist, wird der Volumenstrom und damit die Geschwindigkeit des Verfahrens reguliert. Befindet sich die Presse in dem Modus Computerregelung, sind die Taster zum Verfahren der Spindel und der Presse deaktiviert.

In dem Modus Computerregelung wird die Pressen- und Temperatursteuerung durch einen PC gesteuert und überwacht. Dazu sind die verschiedenen Anzeige- und Messmodule mit seriellen Schnittstellen ausgestattet, die eine Datenübertragung zum PC ermöglichen.

Table 7: Messbereiche der Anzeigemodule.

Anzeigemodul	Messbereich	Einheit
Presskraft	0 - 8000,0	kN
Zylinderhub	0 - 50,000	mm
Heizleistung	0 – 1200	W
Heizspannung	0 - 6,00 bzw. 0 - 48,00	V
Heizstrom	0 – 500,0	A
Temperatur	0 - 3000,0	°C
Widerstand	0 - ∞	Ω
8-Kanal-Scanner	Individuell	

Der installierte 8-Kanal-Scanner ist optional vorgesehen und kann mit unterschiedlichen Aufgaben belegt werden. Eine mögliche Anwendung ist, den Scanner mit mehreren Dehnungsmessstreifen zu verbinden, die zur Ermittlung der Druckverteilung im Walker-Modul einbaut werden können. Eine andere Anwendung ist, den Scanner mit einem zweiten Thermoelement zu belegen, um die Temperaturverteilungen innerhalb eines Experiments zu ermitteln oder die Temperatur auf der Oberfläche der Hartmetallwürfel zu messen.

Die Temperatur wird über einen Programmregler der Firma *PMA*, KS94 geregelt. Dieser Regel ist mit einer seriellen Schnittstelle ausgestattet und kann so komfortabel über dem PC programmiert werden.

Für die Kaltkalibrierungsexperimente steht ein Widerstandsmessgerät der Firma *PREMA*, (DM 5001) zur Verfügung. Das Gerät verfügt über einen ausreichend großen Messbereich. Die Messwerte können über eine PC-Karte in dem Computer eingelesen werden.

Für die Hochtemperatur-Experimente wurde eine spezielle Kühlvorrichtung eingebaut. Um eine effektive Kühlung zu erreichen, wurde eine Kühlschleife von 4 mm Breite und 4 mm Tiefe in die Druckplatten des Walker-Moduls gefräst. Diese Boden- und Deckelplatten bestehen aus einem vergüteten Stahl und sind mit einer weiteren Aluminiumdruckplatte verschraubt. Die Platten stehen im direkten thermischen Kontakt mit den Wedges und damit mit den Hartmetallwürfeln.

Es wurden Vorversuche unternommen, eine Kühlung durch Umwicklung des Druckrings zu erreichen, was aber keinen genügenden Kühleffekt brachte. Zum Einen ist am Druckring die thermische Kontaktierung schlechter möglich, zum Anderen sind im Inneren des Moduls die Wedges durch eine doppellagige Kunststoff-Gleitfolie thermisch zu dem Druckring isoliert. Daher ist der Wärme fluß über die Druckplatten besser als seitlich zum Druckring.

An den Kühl-/Druckplatten sind Schlauchschnellverbindungen angebracht, die mit der Kühl- und Drucklufteinheit verbunden werden. Die Kühleinheit ist mit verschiedenen Druckbegrenzungsventilen ausgestattet, um die unterschiedlichen Kreisläufe regeln zu können. Im Rücklaufsystem des Kühlwassers ist ein Wasserwächter installiert.

Die Hochdruckanlage ist für einen Experimentbereich von Drucken zwischen 50 bis 200 kbar und Temperaturen zwischen 20 und 2700 °C ausgelegt. Bei relativ niedrigen Drucken (bis 80 kbar) sind Experimente mit besonders großen Probenvolumina (einige Kubikmillimeter) mit einem von *Walker et al.* (1990) entwickelten Keramikeinsatz möglich. Selbst bei hohen Drucken bis 200 kbar sind die zur Verfügung stehenden Probenvolumina bei den Multi-Anvil-Experimenten um ein vielfaches größer als bei vergleichbaren Diamantstempelzellen-Experimenten.

8. Aufbau der Presse

Die Planung der neuen Hochdruckanlage begann mit der Suche nach einem geeigneten Raum. Wegen der großen Bodenbelastung kam dafür nur ein Raum im Keller des Instituts in Frage. Für die gestellten Anforderungen eignete sich das Labor, in dem sich bereits die Pistonzylinder-Pressen befand. In diesem Raum stand noch eine Grundfläche von 2,30 x 2,00 m zur Verfügung. Auf dieser Fläche mußten die Presse, die Hydraulikeinheit, das Spindelhubgetriebe, ein Arbeits- und Bedienplatz, sowie die Kühleinrichtung und die Transformatoren untergebracht werden.

Das Fundament des Raumes zeigt sich als geeignet, um der großen Flächenbelastung der Presse standzuhalten. In dem Raum war zunächst ein neuer Wandanstrich und eine Fußbodenversiegelung notwendig. (Aus Ermangelung an Baumitteln wurden diese Arbeiten von uns durchgeführt.)

Aufgrund der beengten Raumverhältnisse war eine Beförderung der Presseneinzelteile durch den Kellertreppengang ausgeschlossen. Daher mußte zum Zusammenbau der Multi-Anvil-Pressen die Pistonzylinder-Pressen abgebaut und in einen Nebenraum verfrachtet werden – was sich aufgrund der räumlichen Beengtheit und dem Pressengewicht von etwa 3,5 t als kein leichtes Unterfangen erwies. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit, die Teile der neuen Hochdruck-Pressen durch das Kellerfenster in den Raum zu manövrieren.

Dazu wurde eine zweiteilige Holzbalkenkonstruktion entworfen, um auf einer schiefen Ebene die 703 kg schweren Platten durch das ausgebaute Kellerfenster abzulassen. Die Platten wurden mittels eines rollbaren, hydraulischen Werkstattkranes vom Hof auf die gegenüberliegenden Gebäudeseite des Instituts zum Kellerfenster bugsiiert. Behutsam wurden sie auf dem vor dem Fenster aufgebaute Holzgestell abgesetzt und mittels eines Handseilzugs in den Keller herabgelassen. Im Keller wurden dann die Platten von dem inzwischen zusammengebauten und in den Keller verbrachten Kran aufgestellt und in die vorgesehene Position manövriert. Diese Prozedur war für die vier großen Rahmenplatten und für die schwergewichtigen Druckplatten notwendig. Der Hydraulikzylinder wurde einige Wochen später geliefert und ebenfalls auf dem beschriebenen Weg in den Keller transportiert. Bei dem Einbau des Zylinders bestand die Schwierigkeit darin, den 600 kg schweren Zylinder auf eine Höhe von 70 cm zu bringen und in den Rahmenausschnitt der Presse zu hieven. Dabei konnte nur bedingt der Werkstattkran eingesetzt werden. Die komplette Presse bringt es zusammen mit dem Hydraulikzylinder auf ein Gewicht von 4,5 t, die Spindeleinheit hat ein Gesamtgewicht von etwa 0,5 t.

An dieser Stelle möchte mich nochmals bei allen Helfern, die an dieser körperlich äußerst schweren Arbeit beteiligt waren, recht herzlich bedanken!

Zum Zusammenbau der Hochdruckpresse wurden die Rahmenplatten aufgestellt und mit einer Fußplatte verbunden. Zwischen den vier Platten sind Distanzscheiben eingebaut, entlang derer die Platten gegeneinander verschiebbar sind. Dies war notwendig, weil die Platten mit durchgeführten Stahlbolzen gegeneinander ausgerichtet werden mußten. Dies geschah bei einem ersten Druckversuch, bei dem eine Presskraft von 5000 kN aufgebaut wurde, um die einzelnen Platten gegeneinander auszurichten und in ihrer endgültigen Lage über die Stahlbolzen miteinander zu verspannen. Auf diese Weise wurden die Rahmenplatten unter experimentellen Bedingungen parallel ausgerichtet.

In dem neuen Multi-Anvil-Labor ist ein Kabelkanal verlegt worden, um elektrische Leitungen gebündelt vom zentralen Schaltschrank zur Presse, zur Hydrauliksteuerung, zu den Transformatoren und zur Computersteuerung zu führen. Die Anzeigemodule sind mit rückseitigen Steckverbindungen versehen. Dies bedeutet zwar einen erhöhten Aufwand bei der Installation, vereinfacht aber sehr die Wartung und Fehlersuche. Für die Hydraulikölleitung ist eine gesonderte Befestigung verlegt. Damit sind Elektrik und Hydraulik voneinander getrennt.

Zusätzlich sind Druckluftleitungen und Wasserleitungen installiert, die in eine Druckluft-Kühleinrichtung zusammengeführt werden. Das besondere dieser Einrichtung ist der kombinierte Betrieb von Druckluft und Kühlwasser. Dies ermöglicht ein bedienerfreundliches, sauberes Arbeiten. Die Einrichtung ist so ausgelegt, daß jeweils eine Kühlplatte mit dem Kühlwasserzulauf bzw. -rücklauf verbunden wird und zusätzlich die Kühlplatten untereinander mit einem Verbindungsschlauch verbunden sind (s. Abbildung 6). Nachdem der gewünschte Druck für ein Experiment aufgebaut ist, kann das Kühlwasser zugeschaltet werden. Über einen Druckregler läßt sich die Wassermenge regulieren, ein Wasserwächter im Rücklaufsystem kontrolliert die Durchflußmenge und schaltet bei Störungen den Zulauf ab. Ist das Experiment beendet, wird das Kühlwasser abgeschaltet. Um das sich in den Leitungen und den Kühlplatten befindliche Wasser auszutreiben, kann direkt das „Ausblasen“ zugeschaltet werden. Nun wird über den gleichen Kreislauf Druckluft durch die Leitung geblasen und so die Leitung getrocknet. Anschließend läßt sich das Experiment frei von triefendem Restwasser abbauen. Zum Reinigen von Staub und kleinen Partikeln im Modul steht zusätzlich ein Anschluß mit einer Druckluftpistole zur Verfügung.

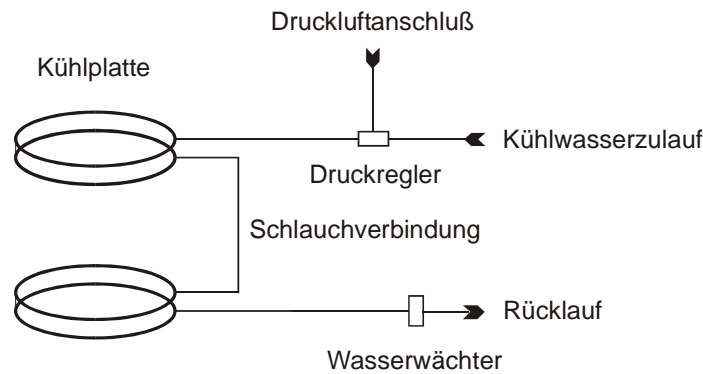


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Druckluft-Kühlsystems.

9. Vorbereitungslabor

Nach dem Aufbau der Hochdruckpresse war ein weiterer Teil dieser Arbeit die Planung und Einrichtung eines Vorbereitungslabors. Für die Vorbereitung eines Multi-Anvil-Experiments sind zahlreichen manuelle Arbeitsschritte notwendig. Speziell dafür sollten zwei Arbeitsplätze eingerichtet werden. Zunächst war dazu eine Raumhälfte des alten Chemielabors im Institut vorgesehen. Für die neue Raumaufteilung waren umfangreiche Umbaumaßnahmen notwendig, die in Eigenarbeit durchgeführt wurden.

Um weiterhin in diesem Labor notwendige chemische Arbeiten durchführen zu können, wurde der Raum mittels einer transparenten Kunststofftrennwand unterteilt. Diese sorgte für Tageslicht in beiden Teilen. Um ausreichend Licht zu erhalten, wurde die Deckelbeleuchtung neu verlegt. Die übrigen Wände wurden mit einer Wandverkleidung versehen und neu gestrichen. In dem Vorbereitungslabor wurde ein PVC-Fußboden verlegt und die Spalte zu den Sockelleisten verschlossen. Dadurch sollte das Reinigen des Bodens vereinfacht und das Wiederauffinden heruntergefallener Kleinteile erleichtert werden. Die ehemaligen Laborschränke unter der Laborarbeitsplatte wurden teilweise demontiert, um so einen Fußraum zum Sitzen an der Laborplatte zu schaffen. Die Nische wurde ebenfalls verkleidet und die Spalte verschlossen. Auf diese Weise wurden zwei Arbeitsplätze mit Sitzgelegenheit zum Vorbereiten der Multi-Anvil-Experimente geschaffen. Im Rücken dieser Arbeitsplätze wurde eine weitere Arbeitsplatte montiert, auf der die Bohr- und Drehmaschinen aufgestellt wurden. Die elektrischen Anschlüsse wurden deinstalliert bzw. neu verlegt. Für die diffizilen Arbeiten an den Kleinteilen wurden zwei Leuchtlupe installiert. Um die Arbeitsplätze herum wurden ausreichend Kleinsortimentboxen und Schubladen ergonomisch angeordnet.

Aufgrund einer veränderten Raumnutzungsaufteilung im Institut mußte im Verlauf dieser Arbeit das Vorbereitungslabor in einen anderen Raum verlegt werden. Dazu waren ähnlich aufwendige Umbaumaßnahmen notwendig. Vorteilhaft erwies sich, daß nun ein Raum direkt neben der Multi-Anvil-Pressen zur Verfügung stand. Das neue Vorbereitungslabor wurde zunächst vollständig geräumt, um einen PVC-Fußboden lückenlos zu verlegen. Dieser Bodenbelag hatte sich bereits im ersten Labor sehr bewährt. Die Wände wurden in einer arbeitsfreundlichen Farbe gestrichen. Die vorhandenen Werkzeugschränke bieten genügend Stauraum für Zubehörteile und dienen als Unterbau für die neu eingebauten Arbeitsplatten. Ein Bord zur Aufnahme eines Trockenschrankes wurde montiert. Die Drehmaschine konnte in einer Ecke des Raums platzsparend aufgestellt werden. Dadurch wurde eine großzügige Arbeitsfläche geschaffen, auf der sowohl die Multi-Anvil- wie auch die Pistonzylinder-Experimente vorbereitet werden können.

Durch diesen Umbau konnte die Vorbereitung aller Hochdruckexperimente zentral zusammengefaßt werden. Multi-Anvil- und Pistonzylinder-Versuche werden in dem direkt angrenzenden Raum des Pressenlabors vorbereitet. Die Vorbereitung der Belt-Experimente ist in das Beltpressenlabor ausgelagert worden.

10. Umbau der Belt-Apparatur auf Spindelsteuerung

Eine am Institut vorhandene 500 Tonnen Belt-Pressen wurde im Rahmen dieser Arbeit mit einem Spindelhubgetriebe ausgestattet. In der bisherigen Ausstattung erfolgte der Druckaufbau über ein Hydraulikaggregat. Der Öldruck wurde über ein manuelles Feinventil geregelt. Eine gleichmäßige Druckregelung war auf diese Weise jedoch nicht möglich. Um an der Belt-Apparatur Druckentlastungsexperimente mit einem gleichmäßigen Gradienten durchführen zu können, wurde die Anlage mit einem Spindelhubgetriebe und Computersteuerung erweitert. Die konstruktiven Merkmale sind die gleichen, wie sie schon für die Multi-Anvil-Pressen beschrieben wurden. Das Spindelhubgetriebe ist quer über den beiden Belt-Pressen montiert. Der Hydraulikkolben arbeitet somit horizontal. Zum schnellen Verfahren des Pressenkolbens und zum Aufbau eines Vordrucks wird weiterhin das Hydraulikaggregat verwendet. Um einen gleichmäßigen Druckaufbau und eine Regelung des Öldrucks zu erreichen, wird das Spindelgetriebe eingesetzt. Eine Computersteuerung regelt die Frequenz des Schrittmotors wodurch das Getriebe verfahren wird.

Der gleichmäßigere Druckaufbau ist materialschonend für die Hartmetallteile und führt möglicherweise zu einer erhöhten Standzeit. Außerdem ist mit dieser Erweiterung das Abfahren eines Druckprofils möglich.

Für die zu verwendenden Materialien in Hochdruckexperimenten sind besondere Überlegungen notwendig. Die Anforderungen an die Eigenschaften sind vor allem für die Multi-Anvil-Experimente besonders hoch. Eine sorgsame Auswahl der Materialien und Überprüfung der geforderten Eigenschaften ist für den Erfolg der Experimente unerlässlich. Es zeigt sich auch, daß Erfahrungen aus anderen Hochdrucklabors nicht unbedingt auf die eigene Anlage übertragbar sind. Für den eigenen Hochdruckaufbau müssen deshalb die Eigenschaften der Materialien optimal aufeinander abgestimmt werden. Die gemachten Erfahrungen sind im folgenden Kapitel zusammengefaßt.

11. Materialien

11.1. Hartmetall-Würfel

Für den Druckaufbau werden Hartmetall-Würfel, bestehend aus Wolframcarbid, verwendet. Wolframcarbid weist Festigkeitswerte auf, die die Anforderungen bei Hochdruckexperimenten erfüllen. Die Würfel haben eine Kantenlänge von $32,0 \text{ mm} \pm 0,01$. In verschiedenen Labors wird auch mit Würfeln mit einer Kantenlänge von einem Inch (25,4 mm) gearbeitet. Eine oder auch mehrere Ecken der Würfel haben eine abgestumpfte (111)-Dreiecksfläche, *truncated edge length (TEL)* (s. Abbildung 7).

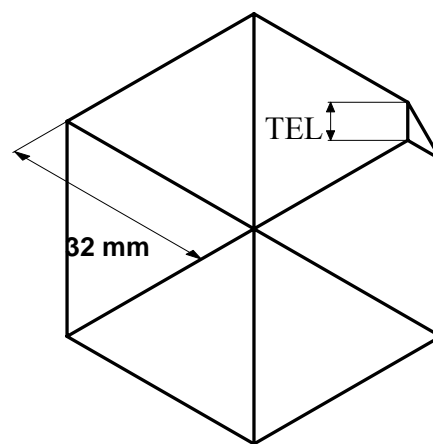


Abbildung 7: Skizze der Hartmetallwürfel mit TEL.

Die TEL legt den verwendbaren Druckbereich der Würfel fest. Um einen großen Druckbereich abdecken zu können, werden Würfel mit einer TEL von 11, 8 und 4 mm Kantenlänge (TEL) verwendet (s. Tabelle 8).

Tabelle 8: Druckbereich für unterschiedliche Truncation.

TEL	Druckbereich
11 mm	30-80 kbar
8 mm	60-140 kbar
4 mm	100-240 kbar

Erfahrungen mit verschiedenen Hartmetallherstellern liegen vor. Für die sehr hohen Drücke zeigen die *Toshiba*-Würfel die besten Eigenschaften, aber auch die *WIDIA*-Würfel sind für diese extremen Bedingungen geeignet. Die hohe Bruchfestigkeit wird durch ein sehr feinkörniges Gefüge und einer homogenen Korngrößenverteilung erreicht. Um hochwertige Hartmetallwürfel herzustellen, wird feinkörniges Wolframcarbidpulver mit Kobalt als Binder homogen vermengt. Das Material wird dann in einer Argonkanone isostatisch verdichtet und in eine Würfelform gebracht. Ein anschließender Sinterprozeß verfestigt das Material. Die *Tribo*-Hartmetallwürfel haben einen höheren Kobalt-Gehalt. Damit weisen sie eine höhere Zähigkeit und Scherfestigkeit auf, was aber auf Kosten einer verringerten Druckfestigkeit geht. Deshalb werden diese Würfel auch nur für geringere Drucke eingesetzt. Mit Hartmetallwürfeln folgender Hersteller wurde gearbeitet bzw. liegen experimentelle Erfahrungen vor:

- Fansteel VR/Wesson-Hydro Carbide
- Nadler Hartmetalle
- Toshiba Tungaloy
- Tribo Hartmetall
- WIDIA Kennametal

Tabelle 9: Vergleich der physikalischen Kennwerte verschiedener Hersteller.

Hersteller		Tribo	Nadler	Fansteel	Toshiba
Sorte		F10Ti	K20	HC UF08	F-Grade
Physikalische Kennwerte					
Dichte	g/cm ³	14,35	14,88	14,6	14,9
Kobaltgehalt	%	10	6	8	5,5
Korngröße	µm	0,6	1,5	0,8	0,8
Härte	HV30	1610 ± 40	1680	1440 - 1820	2070
Biegebruchfestigkeit	N/mm ²	<3630	2500		2500
Druckfestigkeit	N/mm ²	6760	5700		6900
E-Modul			640 00		

11.2. Oktaeder-Material

Für Multi-Anvil-Experimente werden Keramikoktaeder als druckübertragendes Medium verwendet. Es werden zwei verschiedene Materialien verwendet.

11.2.1. Ceramcast-Oktaeder

Ceramcast-Oktaeder sind von *Dave Walker* entwickelt worden und ermöglichen es, bei Drücken bis 90 kbar große Probenvolumen zu verwenden (*Walker*, 1991). Als größte Kapseln können Durchmesser bis zu 4 mm verwendet werden (z. B. für Synthesen und die Herstellung von Startmaterialien). Die Keramik-Komponenten werden von der Firma *Aremco Products, USA*, vertrieben. Verschiedene Produkte von Keramiken sind erhältlich; für die Hochdruckexperimente erweist sich das *Ceramcast 584 OF* als besonders gut geeignet. Bei diesem Material wird eine Oxidmischung aus Al_2O_3 , SiO_2 und MgO verwendet. Das Keramikpulver wird mit einem organischen Binder in einem Mischungsverhältnis von 10 Teilen Keramikpulver zu 4 Teilen Binder angerührt und in eine Oktaeder-Hohlform gegossen. Die Form besteht aus PVC-Würfeln mit einer gestutzten Dreiecksfläche, die der benötigten TEL entspricht. Zwischen den Würfeln werden „Teflon-Spacer“ in die Form gesetzt, die Dicke und Länge der mit angegossenen Dichtung festlegen. Zur Anwendung kommen 11 mm Oktaeder mit einer Dicke der Dichtung von 3,5 mm. Darüber hinaus wäre es möglich auch 8 mm, 18 mm und 24 mm große Oktaeder herzustellen. Die PVC-Würfel sind bereits mit einer entsprechenden TEL versehen; nur die Teflon-Spacer müßten entsprechend angepaßt werden.

Die Würfel werden vor dem Gießen mit Silikonfett bestrichen, damit die Form luftdicht abgeschlossen wird, um ein zu rasches Austrocknen der Keramik zu vermeiden, welches zu Rissen in dem Oktaeder führen würde. Nach dem Trocknen über Nacht werden die Oktaeder ausgeformt und in einer feuchten Atmosphäre zwischengelagert. Ist eine größere Anzahl von Oktaedern gefertigt, werden diese in einem Ofen bei 1000 °C für 6 Stunden gebrannt.

Der Vorteil dieser Oktaeder ist, daß große Probenvolumina in den Experimenten eingesetzt werden können. Der Einbau von Kapseln bis zu einem Durchmesser von 4 mm ist möglich. Ein weiterer Vorteil ist die gute thermische Isolation der Keramik, die einer Aufheizung der Hartmetall-Würfel entgegenwirkt.

Als Nachteil erweist sich, daß diese Keramik herstellungsbedingt Schwankungen in den Materialeigenschaften und der Zusammensetzung aufweist, und damit eine gleichmäßige Reproduzierbarkeit nur eingeschränkt gewährleistet ist. Als weiterer Nachteil erweist sich die Porosität der Keramik, die sich bei dem manuellen Herstellungsverfahren nicht weiter reduzieren läßt.

11.2.2. Magnesiumoxid-Oktaeder

Für die Experimente bei Drücken über 90 kbar kommt eine andere Keramik zum Einsatz. Hier werden Magnesiumoxid-Oktaeder der Firma *Ceramic Substrates & Components* verwendet. Das Magnesiumoxid wird mit 5% Chromoxyd zu Oktaeder-Presslingen verarbeitet und zu dichten Oktaedern gesintert. Aufgrund der Schwindung beim Sintern kommt es jedoch zu Abweichungen in der Kantenlänge von bis zu minus 0,2 mm. Verwendet werden Oktaeder mit 18 mm, 14 mm und 10 mm Kantenlänge.

Die Oktaeder werden mit diamantbeschichteten Hohlbohrern wassergekühlt gebohrt. Dazu werden die Oktaeder in eine speziell gefertigte Bohrvorrichtung auf einer Dreiecksfläche liegend eingespannt und in das Backenfutter einer Drehmaschine eingebaut. Diese Vorrichtung sorgt dafür, daß die Bohrung immer zentrisch in den Oktaeder erfolgt.

11.3. Dichtungs-Material

Bei den Ceramcast-Oktaedern bestehen die Dichtungen aus dem selben Material wie der Oktaeder-Körper selbst; sie sind bereits an den Oktaeder angegossen. Die Dicke und Länge der Dichtung werden durch Teflon-Spacer festgelegt.

Bei den Magnesiumoxid-Oktaedern wird Pyrophyllit als Dichtungsmaterial verwendet. Bewährt und gute Erfahrungen wurden mit natürlichem Pyrophyllit aus der Lagerstätte in Bloemfontain, Südafrika, gemacht. Aus diesem Material werden kleine Trapezstückchen gefräst und geschliffen. Die Abmessungen sind so gewählt, daß nur eine Größe von Dichtungen notwendig ist, um den MgO-Oktaeder vollständig und lückenlos zu umschließen. Dabei ist die Dichtunginnenkante so bemessen, daß sie der Oktaederkante minus einer halben Dichtungsstärke entspricht (siehe Abbildung 8). Die Dichtungen werden mit acetonverdünnten Universalkleber an den Kanten der TEL geklebt.

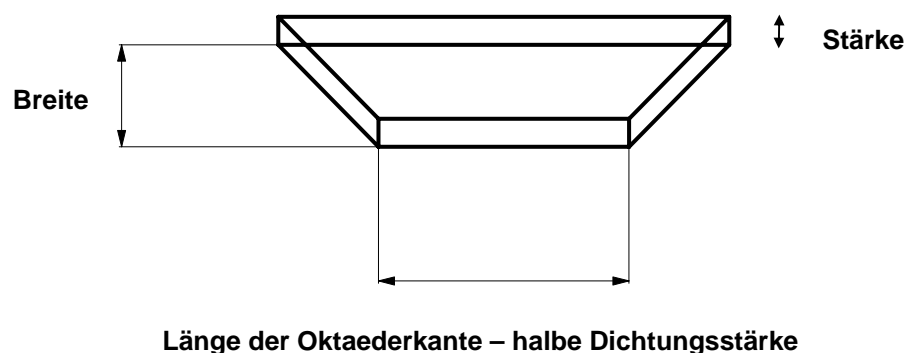


Abbildung 8: Form und theoretische Abmessung der Pyrophyllitdichtungen.

Im Gegensatz zu den konventionellen Experimenten wurden für die *in situ* Hochdruckexperimente Dichtungen mit zwei unterschiedlich langen Pyrophyllitstückchen verwendet, die abwechselnd an die Dreiecksfläche der Würfel geklebt wurden.

Die Dicke und Breite der Dichtung wurden empirisch so ermittelt, daß sie einen Kompromiss zwischen optimaler Kraftübertragung auf das Oktaeder und guter Unterstützung der Hartmetallwürfel bieten, ohne daß dabei der Oktaeder in die Spalte zwischen den Hartmetallwürfeln herausgequetscht wird. Die Dicke der Dichtung hat einen Einfluß auf die Druckübertragung und damit den maximal möglichen Druckaufbau; die Breite der Dichtung hingegen sorgt für eine flächige Stabilisierung der Würfel.

Bei den für die Experimente verwendeten Dichtungen entsprechen die Maße der Innenkante nicht exakt der beschriebenen theoretischen Abmessung: Oktaederkante minus der halben Dichtungsstärke. Aufgrund der fertigungsbedingten Untermasse bei den Oktaedern führen diese Abmessungen nicht zu einem lückenlosen Umschließen der Oktaeder. Um dies zu optimieren werden Dichtungsabmessungen an die tatsächliche Oktaederkantenlänge angepaßt. Mit den in Tabelle 10 angeführten Abmessungen ist ein spielfreies Umschließen der Oktaeder gewährleistet.

Tabelle 10: Abmessungen der Pyrophyllitdichtungen für die unterschiedlichen Oktaedergrößen.

Oktaedergröße	Dichtungsabmessungen in mm	
10 mm	7,5	Innenkante
	2,75	Dichtungsstärke
	5,0	Dichtungsbreite
14 mm	12,0	Innenkante
	2,75	Dichtungsstärke
	5,0	Dichtungsbreite
18 mm	16,5	Innenkante
	3,0	Dichtungsstärke
	5,0	Dichtungsbreite

Neben der Verwendung von Dichtungen aus natürlichen Pyrophyllit besteht auch die Möglichkeit, gepreßte Pyrophyllit-Dichtungen zu verwenden. Hierzu wird feingemahlene Pyrophyllitpulver mit 1% Parafinwachs in eine entsprechende Stahlmatrize gepreßt. Das Wachs in den Dichtungen muß anschließend durch eine Temperaturbehandlung bei 200 °C aus den Dichtungen getrieben werden. Dies ist notwendig, da sich die Hartmetallwürfel unter Versuchsbedingungen aufheizen (ca. 150-200 °C). Dabei würde sich das Parafin verflüssigen und die Dichtung weggleiten.

Die gepressten Pyrophyllit-Dichtungen können mit einem sehr homogenen Gefüge hergestellt werden. Als nachteilig bei diesem Dichtungsmaterial hat sich erwiesen, daß aufgrund des Pressverfahrens und der anschließenden Temperaturbehandlung die notwendige Maßhaltigkeit nicht eingehalten werden kann. Als weiterer Nachteil ist zu beachten, daß es sich bei Pyrophyllit um ein wasserhaltiges Mineral handelt. Bei der Temperaturbehandlung kommt es zu einem Wasserverlust im Pyrophyllit, was zu einer Gefüge- und Eigenschaftsveränderung des Materials führt.

11.4. Isolations-Material

Für Hochtemperatur Multi-Anvil-Experimente ist eine effektive thermische Isolierung des Ofens gegen den Oktaeder von großer Wichtigkeit. Ein hoher Wärmefluß nach außen würde die notwendige elektrische Leistung für das Experiment erhöhen und, damit verbunden, zu einer enormen Aufheizung der Hartmetallwürfel und der gesamten Anlage führen. Gerade das Aufheizen der Würfel ist zu vermeiden, da es unweigerlich zur raschen Materialermüdung und zum Bruch führen würde.

Die Ceramcast-Oktaeder haben eine sehr gute thermische Isolationseigenschaft, so daß eine zusätzliche Isolierung gegen den Ofen nicht notwendig ist. Der Graphitofen wird direkt in den Oktaeder eingebracht.

Bei den stark wärmeleitenden Magnesiumoxid-Oktaedern kommt als thermisches Isolationsmaterial Zirkoniumoxid zum Einsatz. Gemischte Erfahrungen wurden mit unterschiedlichen Zirkoniumkeramiken von verschiedenen Herstellern gemacht. Als geeignetes Material erwies sich Zirkoniumoxid des japanischen Herstellers *Japan Ceramic Engineering*. Das Material hat eine hohe Dichte (4 g/cm^3) und ist sehr hart. Die Bearbeitung dieser Keramik ist jedoch sehr aufwendig und werkzeugverschleißend.

Bei anderen Zirkoniumoxidkeramiken ist die Porosität des Materials zu groß (Dichte 3 g/cm^3); es handelt sich um semigesinterte Materialien. Die hohe Porosität führt zum Migrieren des Ofenmaterials (Graphit bzw. Lanthanchromit) in die Isolationskeramik, wodurch sich der elektrische Widerstand zunächst erhöht bzw. dann die elektrische Leitfähigkeit verloren geht und der Ofen nicht mehr heizbar ist.

Eine noch bessere thermische Isolationseigenschaft als Zirkoniumoxid weist Lanthanchromit auf. Deshalb wird für die 10 mm MgO-Oktaeder dieses Material als Wärmeisolator verwendet. Ein weiterer Vorteil ist, daß sich Lanthanchromit sehr viel einfacher bearbeiten läßt.

11.5. Material der Heizelemente

Je nach experimentellen Anforderungen werden für Multi-Anvil-Experimente unterschiedliche Ofenmaterialien verwendet.

11.5.1. Graphit

Als gebräuchliches Ofenmaterial für Hochdruckexperimente kann hochreines Graphit auch für Multi-Anvil-Experimente verwendet werden. Es eignet sich bis zu einem Druckbereich von 80 kbar und Temperaturen bis 1400 °C. Darüber wandelt sich Graphit spontan in Diamant um. Für die Multi-Anvil-Experimente wird Graphit mit der Bezeichnung Fe15 der Firma *Schunk* verwendet. Neben den guten elektrischen Eigenschaften läßt sich das Material auch sehr gut bearbeiten.

11.5.2. Lanthanchromit Heizelemente

Das verwendete Lanthanchromit wird von der japanischen Firma *Cherry-O International, Amagasaki-City*, hergestellt und wird unter der Bezeichnung *extra fine semi-sintered Lanthanum Chromate Blocks* in Abmessungen von 65 x 65 x 10 mm geliefert. Für die Verwendung als Heizelemente müssen im Labor daraus zunächst Zylinder hergestellt werden. Die physikalischen Eigenschaften des Lanthanchromit eignen sich gut, um es als Heizelement für Hochdruckexperimente zu verwenden. Das Material hat eine geringe thermische Leitfähigkeit und ist damit selbstisolierend. Damit ist die Wärmeabstrahlung zum Oktaeder gering und wirkt einer allzu starken Erwärmung der Hartmetallwürfel entgegen.

Andererseits ist Lanthanchromit ein Halbleitermaterial, das eine schwierige Heizcharakteristik aufweist. Der spezifische Widerstand von LaCrO_3 beträgt 430 Ω bei 20 °C. Er ist damit etwa 1000mal höher als der Widerstand von Graphit. Der Widerstand ist jedoch nachhaltig temperaturabhängig. Ab einer Temperatur über 100 °C nimmt er bis zu einer Temperaturen von ~ 1000 °C drastisch ab, bei Temperaturen über 1000 °C verringert er sich nur noch geringfügig. Weiterhin ist der Widerstand vom Druck abhängig. Er verringert sich auf etwa 57 Ω bei 90 kbar.

Erfahrungen aus anderen Hochdrucklabors zeigen auch, daß Lanthanchromit nicht in direktem Kontakt mit den Hartmetallwürfeln stehen darf, da es bei hohen Temperaturen zu Reaktionen mit dem Wolframcarbid kommt. Deshalb werden Molybdänringe zwischen den Lanthanofen und den Würfeln eingesetzt.

11.5.3. Rhenium-Folien-Öfen

Sehr gute Erfahrungen wurden mit Rhenium als Ofenmaterial gemacht. Für die Experimente wird eine Rheniumfolie mit 0,025 mm Stärke verwendet. Das sehr spröde Metall kann in dieser Stärke gut bearbeitet werden. Es werden von der Folie Stücke entsprechend dem Umfang des Ofens und 3 mm länger als die Ofenachse abgeschnitten. Die Enden der Metallfolie werden dann im Abstand von 1-2 mm etwa 1,5 mm tief eingeschnitten. Dadurch entstehen kleine Laschen, mit denen der Ofen aus dem Oktaeder übersteht. Entsprechend umgebogen stellen die Laschen den elektrischen Kontakt zu den Würfeln her. Die eingeschnittene Folie wird um ein Rundmaterial gewickelt, das den Innendurchmesser des Ofens hat; der auf diese Weise gefertigte Zylinder wird in das Isolationsröhrchen eingeschoben.

11.6. Thermoelement

Als Thermoelement können verschiedene Metalllegierungen für die Hochtemperaturmessung in Hochdruckexperimenten verwendet werden.

B-Typ, Platin/Platin-Rhodium, Thermoelement (Pt6-Rh94/Pt30-Rh70) mit 0,15 mm Durchmesser. Die beiden Thermoelementlegierungen sind mit einer Farbcodierung versehen (siehe Tabelle 11). Zur Herstellung des Thermoelements wird entsprechend der Farbcodierung jeweils ein 45 mm langer Teflonisolierschlauch über das Ende des Thermoelements gezogen. Zur Vermeidung eines Kurzschlusses in dem Bereich, wo das Thermoelement zwischen den spannungsführenden Wolframcarbid-Würfeln aus dem Aufbau herausgeführt wird, ist dieser Isolierschlauch unentbehrlich. Beim B-Typ wird nach der deutschen Codierung rot für Pt30-Rh70 und schwarz für Pt6-Rh94 verwendet.

W-Typ, Wolfram/Wolfram-Rhenium, Thermoelement (W5Re-W26Re) mit 0,127 mm Durchmesser. Die Farbcodierung ist hier blau für W-26%-Re und gelb für W5%-Re. Das Wolfram/Rhenium Thermoelement kann in einem großen Temperaturbereich eingesetzt werden, es ist jedoch sehr spröde, was bei der Bearbeitung beachtet werden muß. Die notwendigen Biegestellen sind bei der Fertigung des Thermoelements sehr exakt zu setzen, da ein nachträgliches Korrigieren zum Bruch des Thermoelements führt. Nachteilig ist auch das rasche Oxidieren bei Temperaturen über 1500 °C. Bei unseren Experimenten bis 1400 °C kam es jedoch auch nach mehreren Tagen Experimentdauer zu keinem Oxidationsproblem mit diesem Thermoelementtyp. Mit dem geringen Querschnitt von 0,127 mm wurden sehr gute Erfahrungen gemacht.

Tabelle 11: Übersicht der verwendeten Thermoelementtypen.

Code / Typ	Legierung	Pol	Farbcodierung
B	Pt-30%-Rh	+	rot
	Pt-6%-Rh	-	schwarz
W	W-26%-Re	+	blau
	W-5%-Re	-	gelb

Bei Hochdruckexperimenten wird die Temperaturmessung über ein Thermoelement von verschiedenen Parametern beeinflusst. Nach wie vor ungeklärt ist der Einfluß des Drucks auf das EMF (electromotive force) des Thermoelements. Untersuchungen dazu wurden von *Walter et al* (1995), *Getting* und *Kennedy* (1970); *Hannemann* und *Strong* (1966) durchgeführt. Es zeigt sich, daß sich kein universaler Korrekturfaktor für den Effekt des Drucks auf das EMF angeben läßt. Einfluß auf das EMF hat hier nicht nur der Druck, sondern auch die Bauart des Hochdruckeinsatzes. Die verwendeten Materialien und die Probe bestimmen maßgeblich das Temperaturgefälle von der Hotspot-Zone bis zu dem Bereich in dem Raumtemperatur vorliegt. Für eine sinnvolle Druckkorrektur muß darüber hinaus der Druck entlang des Drahtes konstant sein. Dies ist im Bereich der Pyrophyllit-Dichtungen nicht gegeben.

Eine weitere Störung bei der Temperaturmessung ist der Temperaturgradient innerhalb des Ofens. Gerade bei den Multi-Anvil-Experimenten ist hierauf besondere Beachtung zu legen, da aufgrund der sehr geringen Ofenabmessungen ein großer Temperaturgradient besteht. Das Thermoelement kann bei der Verwendung einer Edelmetallkapsel für Hochdruckexperimente nicht in unmittelbarer Nähe der Probe im Bereich der gleichmäßigen Temperaturverteilung im Zentrum des Ofens positioniert werden. Wenn darüber hinaus noch ein großer Temperaturgradient entlang des Ofens vorliegt, wird unter Umständen eine von der Temperatur der Probe stark abweichende Temperatur gemessen. Sind die Abweichungen zu groß, muß die gemessene Temperatur gegebenenfalls korrigiert werden. Deshalb sollte sich das Thermoelement möglichst nahe an der Probe bzw. Kapsel befinden. Einem großen Temperaturgradient entgegen wirkt die Verwendung von dickwandigen Edelmetallkapseln. Die gute Wärmeleitfähigkeit und die hohe Wärmekapazität der Edelmetallkapseln sorgt für eine homogene Temperaturverteilung innerhalb der Probe. Aus diesem Grund werden auch für die Multi-Anvil-Experimente Platinkapseln mit 0,2 mm Wandstärke verwendet.

Um den Temperaturgradient in den Multi-Anvil-Experimenten zu bestimmen, wurden Versuche mit zwei Thermoelementen durchgeführt. Dazu wurde ein Thermoelement im Zentrum des Ofen positioniert, mit dem die absolute Temperatur im „Hotspot“ gemessen werden sollte und ein weiteres Thermoelement 2 mm vom Zentrum entfernt, um den relativen Temperaturgradienten ermitteln zu können.

Der Aufbau dieser Experimente gestaltet sich als sehr schwierig, da für die Kabelführung und elektrische Isolation beider Thermoelemente nur eine gemeinsame Oktaederfläche des Druckmediums zur Verfügung steht. Für die elektrische Stromführung des Ofens werden ebenfalls mind. zwei Oktaederflächen benötigt. Bei den Experimenten kam es entweder dazu, daß beim Komprimieren die beiden Thermoelemente nicht voneinander elektrisch isoliert waren oder daß eine Thermoelementleitung aufgrund der aufwendigen Verlegung abgesichert wurde. Als weitere Störquelle trat der Kontakt zwischen einem Thermoelement und dem Ofen auf. Nach zahlreichen Experimenten wurden die Bemühungen, den Temperaturgradienten über zwei Thermoelemente zu messen, abgebrochen.

Für die *in situ* Hochdruckexperimente wurden neue Methoden zur Temperaturmessung unter Vermeidung der Abweichung durch einen großen Temperaturgradienten entwickelt. Die eine Methode besteht darin, das Thermoelement quer durch den Ofen direkt im Zentrum der Probe zu positionieren. Diese Methode ist nur möglich, wenn für die Experimente keine Kapsel verwendet wird. Für die Experimente mit Kapsel wurde die Methode des Thermoelements als „virtual junction“ entwickelt. Die beiden Methoden sind weiter unten bei den *in situ* Experimenten beschrieben.

Eine weitere Störung bei der Temperaturmessung ist eine mögliche Kontamination des Thermoelements während eines Experiments. Die Kontamination des Thermoelements ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Dabei sind der Typ des Thermoelements, die Drahtstärke, der Kontakt des Thermoelements zu den umgebenden Materialien und die experimentellen Bedingungen wie Druck und Temperatur entscheidende Größen für die Haltbarkeit des Thermoelements. Eine Drift in der Temperatur kann durch das Überwachen der Ausgangsleistung des Thyristors erkannt werden. Bei einer Kontamination des Thermoelements kommt es zu einem Spannungsabfall des Thermoelementsignals und damit zu einem Leistungsanstieg am Thyristor. Auch bei Langzeit-Experimenten über mehrere Tage wurde bei den verwendeten Hochdruck-Aufbauten ein solcher Leistungsanstieg nicht beobachtet. Eine Kontamination des Thermoelements kann für die durchgeführten Experimente ausgeschlossen werden.

Untersuchungen eines möglichen Effekts auf die Temperaturmessung durch eine plastische Deformation des Thermoelement-Drahts wurden von *Hannemann* und *Strong* (1966) durchgeführt und als vernachlässigbar befunden.

11.7. Stahlkanüle

Bei der Durchführung des Thermoelementdrahts durch die Pyrophyllitdichtung entstehen bei der Komprimierung große Scherkräfte, die den Draht zerreißen würden. Deshalb ist eine elektrisch leitende Schutzummantelung im Bereich der Dichtung vorzusehen. Hierzu wird Edelstahlrohr Werkstoff 1.4301 mit 0,60 mm Durchmesser, 0,15 mm Wandstärke für das dünne W/Re Thermoelement, bzw. 0,80 mm Durchmesser, 0,175 mm Wandstärke für das dickere Pt/Rh Thermoelement verwendet. Diese Edelstahlrohre werden als Kanülen für Spritzen hergestellt. Für die Experimente werden 15 mm Stücke abgelängt und über das Thermoelement geschoben. Die entsprechenden zwei Pyrophyllit-Trapeze, durch die das Thermoelement durchgeführt wird, sind mit einer mittigen Bohrung versehen.

In anderen Labors wird auch sehr feiner, zu einer Spule gedrehter Kupferdraht verwendet, um den gleichen Zweck zu erfüllen.

12. Aufbau eines Multi-Anvil-Hochdruckexperiments

Für die verschiedenen Druckbereiche der Hochdruckexperimente kommen unterschiedliche Aufbauten zur Anwendung, die durch die Größe der verwendeten Oktaeder charakterisiert sind. Der prinzipielle Aufbau eines Multi-Anvil-Experiments soll im folgenden am Beispiel eines 14 mm Oktaeders erfolgen.

Die 14 mm MgO Oktaeder werden von der Firma *Ceramic Substrates & Components* geliefert. In einem ersten Arbeitsschritt werden die Oktaeder mit einer 6,0 mm Bohrung versehen. Es können drei unterschiedliche Methoden des Bohrens angewendet werden. Zum zentrischen Einbringen der Bohrung in den Oktaeder wurde eine spezielle Bohrvorrichtung entwickelt. Der Oktaeder wird zum Bohren parallel zu zwei Oktaederflächen in die Vorrichtung gespannt. Eine Halteplatte mit einer Bohrung fixiert den Oktaeder in der Vorrichtung. Diese wird dann in das Backenfutter einer Drehmaschine gespannt. In den Reitstock der Maschine wird das Bohrwerkzeug montiert. Auf diese Weise ist sichergestellt, daß die Bohrung zentrisch in den Oktaeder erfolgt.

Als Bohrwerkzeug kann ein Spiralbohrer eingesetzt werden. Die Keramik, aus der die Oktaeder bestehen, ist ein relativ hartes Material, das sich schlecht schneiden läßt. Daher ist der Verschleiß bei den Bohrern sehr groß. Bohrungen mit einem konventionellen Spiralbohrer sind nicht geeignet. Deshalb werden Vollhartmetallbohrer verwendet, die eine wesentlich höhere Standzeit haben und die beim Bohren entstehenden hohen Temperaturen deutlich besser vertragen. Die Bohrungen mit den Spiralbohrern führen aber schlußendlich zu keinem akzeptablen Ergebnis, da die Bohrungen immer konisch werden. Außerdem brechen die Oktaeder beim Durchbohren in den meisten Fällen aus. Deshalb wurde dieses Bohrverfahren aufgegeben.

Zwei weitere Methoden, das Bohren mit Diamanthohlbohrer sowie mit einem Vollhartmetall-Fräser, haben jeweils ihre eigenen Vorteile. Beim Bohren mit den Diamanthohlbohrern sollte mit Wasserkühlung während des Bohrvorgangs gekühlt werden. Dies reduziert die Wärmeentwicklung durch das Bohren erheblich und verlängert damit die Standzeit der diamantbeschichteten Bohrer. Die Schneidleistung dieser Bohrer ist jedoch nur gering. Außerdem ist eine sehr hohe Maschinendrehzahl für die Bohrung notwendig. Als weiterer Nachteil hat sich auch die Bearbeitung mit Wasserkühlung erwiesen, da die MgO-Oktaeder Wasser aufnehmen und nicht mehr unmittelbar weiterbearbeitet werden können, sondern zunächst getrocknet werden müssen.

Das beste Bohrergebnis wird durch den Einsatz von Hartmetallfräsern erzielt. Diese haben bei der maximal möglichen Maschinendrehzahl eine gute Schneidleistung, so daß sich die Oktaeder und das Werkzeug bei der Bearbeitung nicht stark erwärmen und eine Kühlung nicht notwendig ist. Die Innenwände der Bohrlöcher sind sauber und absolut zylindrisch. Die Oktaeder zeigen auch nicht das Ausbrechen wie bei der Verwendung von Spiralbohrern.

In die Bohrung des Oktaeder wird ein Zirkonoxyd-Isolierrohrchen eingepaßt. Das Zirkonoxyd wird vom japanischen Hersteller *Japan Ceramic Engineering* in Form von Platten von 100 x 100 x 10 mm bezogen. Dieses Material hat eine Dichte von 4,10 g/cm³ und ist sehr hart. Die Bearbeitung des Materials ist entsprechend aufwendig und kann nur mit Diamantwerkzeugen erfolgen. Zunächst werden die Platten auf einer Bühlersäge zu quadratischen Stäben von 10 x 10 mm zersägt. Für die weitere Verarbeitung wurde der Versuch unternommen, diese Stäbe auf der Drehmaschine rund zu drehen. Der Verschleiß an Hartmetallschneidplättchen ist aber sehr groß und die Bearbeitung sehr schwierig. Deshalb wurde dazu übergegangen, die ZrO₂ Stäbe auf einer Rundschleifmaschine zu bearbeiten. Dazu werden die Stäbe in einer Spannzange auf der Maschine montiert. Mit einer Zustellung von 0,02 mm pro Verfahrensweg werden dann die Stäbe zu 6 mm Rundmaterial geschliffen. Der Außendurchmesser der ZrO₂ Stäbe wird exakt so auf die Bohrung der Oktaeder angestimmt, so daß diese spielfrei fest in den Oktaeder eingesetzt werden können.

Bevor die Isolierstäbe eingesetzt werden, wird auf der Drehmaschine ein zentrales Loch von 2,6 mm (Außendurchmesser des Ofens) gebohrt und die Stäbe mit einem Diamantsägeblatt abgelängt. Die Isolierrohrchen werden anschließend in das Oktaeder eingepaßt. Mittels Diamantfeilen und Schmirgelpapier wird überstehendes Material entfernt. Die Rohrchen sollten sich dann nicht mehr ohne größeren Kraftaufwand in dem Oktaeder verschieben lassen. Die Zirkonia-Rohrchen schließen mit den Oktaederflächen ab.

In einem nächsten Arbeitsschritt wird der Oktaeder mit Sägeschnitten für die Führung der Thermoelementdrähte versehen. Dazu werden die zu erfolgenden Sägeschnitte zunächst angezeichnet. Der Oktaeder wird dazu auf die Fläche gelegt, die mit der Bohrung versehen ist. Weil für das Thermoelement ein Vierlochkapillarrohr verwendet wird, verläuft der Thermoelementdraht leicht versetzt zur Bohrung des Ofens. Deshalb erfolgt der Sägeschnitt um ca. 0,5 mm versetzt, parallel zu einer Oktaederkante (siehe dazu Abbildung 9). Die beiden anderen Schnitte verlaufen mittig durch die Oktaederkanten. Entsprechend der Markierungen wird zuerst senkrecht zur Dreiecksfläche ca. 1,2 mm tief gesägt, anschließend entsprechend tief entlang der Markierungen auf den beiden anderen Oktaederflächen.

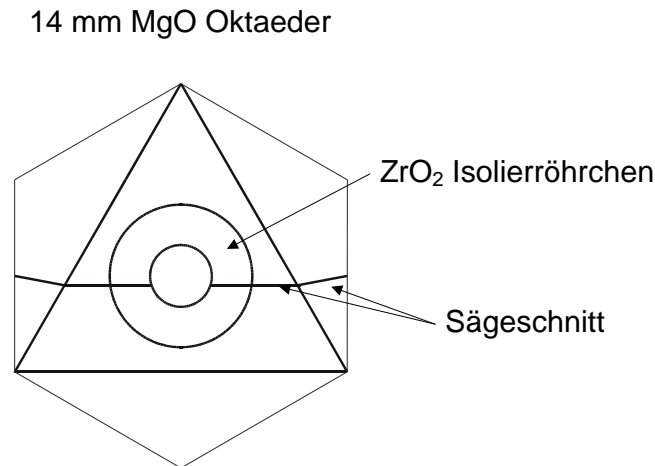


Abbildung 9: Position der Sägesechnitte für das Thermoelement.

Sind die Sägesechnitte vorgenommen, kann der Ofen eingepaßt werden. Als Ofenmaterial wird im Folgenden die Verwendung eines Rheniumfolien-Ofens beschrieben. Das Rhenium wird von *Chempur* in Form von 50 x 50 x 0,125 mm großen Folien geliefert. Rhenium ist ein sehr sprödes Edelmetall, welches sich nur schwierig schneiden läßt. Von der Folie werden entsprechend des Umfangs des Ofens 8,17 mm breite und 13,3 mm lange Stücke (um 2 mm länger als die Ofenachse) geschnitten. Der elektrische Übergang vom Ofen im Oktaeder zu den außen anliegenden Hartmetallwürfeln erfolgt durch überstehende Laschen. In den Streifen werden die Laschen in einem Abstand von 1mm eingeschnitten. Die Folie wird um einen 2,5 mm Stahlstift gewickelt und in den Oktaeder eingeschoben. Zum Fixieren des Ofens in dem Oktaeder werden die Laschen nach außen gebogen. Besondere Sorgfalt ist an der Übergangsstelle zum Thermoelement notwendig, um einen Kurzschluß zwischen Thermoelement und Ofen zu vermeiden. An dieser Stelle sollte der Ofen ein wenig tiefer eingeschnitten sein und es sollte kein Material in den Sägesechnitt des Thermoelements hineinreichen.

Das Thermoelement wird in mehreren Arbeitsschritten hergestellt. Der Thermoelementdraht für das W5Re/W26Re Thermoelement wird von der Firma *Engelhart* bezogen. Von den Drahtspulen werden jeweils 8 cm lange Stücke abgeschnitten. Über diese werden 4 cm lange Teflon-Isolierschläuche geschoben, die den Draht entsprechend der Codierung farblich markieren. Die Drahtenden werden durch ein 2,3 mm langes Vierlochkapillarrohrchen gefädelt und in einem gegenüberliegenden Kapillarloch über die Länge des Röhrchens zurückgeführt. Dies sorgt dafür, daß der Hohlraum des Vierlochkapillarrohrchens durch den Thermoelementdraht ausgefüllt wird und es zu keinem Druckverlust durch Hohlraum beim Komprimieren kommt. Die Anordnung der beiden Thermoelementdrähte erfolgt so, daß sie sich kreuzen und auf diese Weise die Verbindung hergestellt wird.

Zur elektrischen Isolierung der Übergangsstelle zum Ofen wird auf jeden Thermoelementdraht ein 1,2 mm langes Al_2O_3 Kapillarröhrchen gefädelt. Das Thermoelement muß in dem Bereich der Pyrophyllit-Dichtungen besonders geschützt werden, da hier besonders starke Scherkräfte auftreten, die das Thermoelement unweigerlich zerstören würden. In diesen Bereich ist deshalb eine 12 mm lange Stahlkanüle über den Thermoelementdraht aufzuziehen.

Der folgende Arbeitsschritt ist die Herstellung der Probenkapsel. Die Kapseln werden aus Platinrohr gefertigt. Zwei unterschiedliche Abmessungen stehen zur Verfügung. Zum Einen 1,6 mm Platinrohr mit einer Wandstärke von 0,2 mm und zum Anderen 1,5 mm Platinrohr mit 0,1 mm Wandstärke. Das 1,6 mm Platinrohr erweist sich schwierig zum Schweißen, außerdem steht aufgrund der dickeren Wandstärke weniger Probenvolumen zur Verfügung. Aus diesen Gründen wird bevorzugt das 1,5 mm Platinrohr verwendet.

Für eine 2 mm lange Kapsel wird von dem Platinrohr ein 4,5 mm langes Stück abgelängt. Ein Ende des Rohrs wird vorsichtig mit einer Zange zugequetscht. Das Rohr wird anschließend mit einem Schweißpunkt verschlossen. Dabei bildet sich eine glänzende Schweißperle aus. In das Platinrohr wird ein 1,3 mm Stahlstift geschoben und der Boden in einer Stahlmatrize flachgequetscht. Die gereinigte Kapsel kann nun befüllt werden. Dazu wird das feingeriebene Probenpulver schrittweise in die Kapsel gefüllt und mit dem Stahlstift verdichtet. Das Pulver soll möglichst dicht komprimiert werden, um keinen zu großen Volumenschwund beim Druckaufbau zu haben. Etwa 1,2 mm unter dem Rand des Platinrohrs ist die Kapsel gefüllt. Sie wird mit einer Zange vorsichtig geschlossen. Die Kapsel kann mittels eines Schweißpunkts verschlossen werden.

Bei fluidreichen Proben erweist sich das thermische Verschweißen als sehr problematisch. Die kleinen Abmessungen der Kapsel und die sehr gute Wärmeleitfähigkeit des Platins führen zum raschen Aufheizen der Probe. Eine Wasserkühlung von außen ist nur begrenzt möglich. Für fluidreiche Proben wird deshalb eine andere Methode verwendet. Das überstehende Ende der gefüllten Kapsel wird sehr sorgfältig zugequetscht und das Platin mittels dengeln kaltverschweißt. Unter Druck wird eine so behandelte Kapsel im Experiment gasdicht verschlossen.

Die Kapsel wird in der Stahlmatrize in eine zylindrische Form gepreßt. Um diese Kapsel wird der innere Experimentaufbau angepaßt. Die Kapsel wird in ein MgO-Röhrchen eingebettet und mit einem MgO-Stopfen von unten abgeschlossen. Von oben liegt das Thermoelement an der Kapsel an. Das Vierlochkapillarrohr des Thermoelements ist ebenfalls in einem MgO-Röhrchen eingebettet. Sind diese Komponenten auf die Abmessung der Platinkapsel abgestimmt, kann der Aufbau zusammengefügt werden.

Die Enden des Ofens werden mit einem festen Brei aus Aluminiumoxyd-Zement gefüllt. Der Zement darf nicht zu dünnflüssig sein, da es sonst zur Trocknungsschwindung kommt. Mit dem Zement wird auch das Thermoelement eingebettet und fixiert. Besondere Sorgfalt ist an der Übergangsstelle vom Thermoelement zum Ofen notwendig. Hier muß das Isolierkapillarröhrchen exakt positioniert werden und allseitig mit Zement umgeben sein. Auch die Biegestellen sollten sorgfältig im Zement eingebettet werden. Die Kittstellen werden versäubert und der kompakte Aufbau für 12 Stunden im Trockenschrank ausgehärtet.

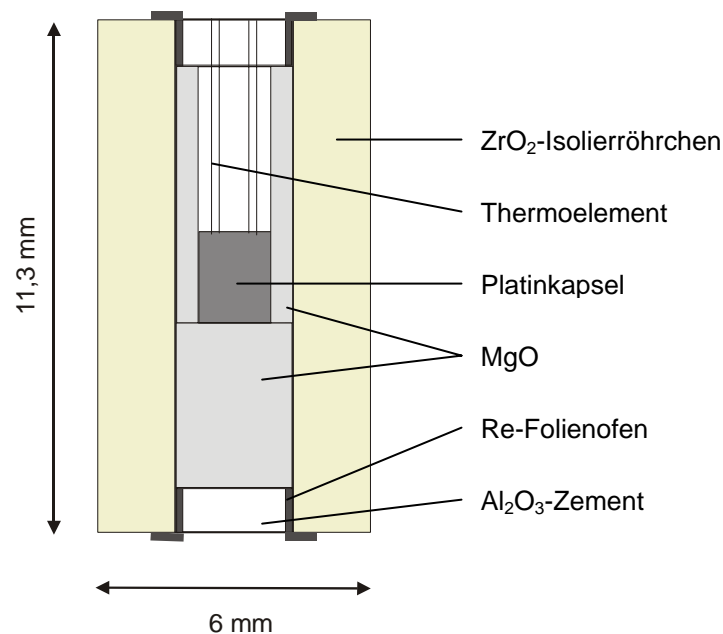


Abbildung 10: Innere Aufbau eines 14/8 Multi-Anvil Experiments.

In das Design der Hochdruckzelle sind die Erfahrungen aus verschiedenen Hochdrucklabors eingeflossen und haben den Aufbau optimiert. Das Setup der Multi-Anvil-Experimente wurde so modifiziert, daß sich ein symmetrischer Aufbau ergibt. Das bedeutet, daß die Kapsel im Zentrum des Ofens (hotspot) liegt und der Ofen symmetrisch mit den gleichen Materialien gefüllt ist. Dies soll zu einer homogenen Temperaturverteilung innerhalb der Kapsel führen und für eine hydrostatische Druckverteilung auf die Probe sorgen.

Als weitere Vorbereitung für ein Hochdruckexperiment werden die Pyrophyllit-Dichtungen mit einem acetonverdünnten Universalkleber auf die Hartmetall-Würfel geklebt. Es sollte unbedingt mit so wenig Kleber wie möglich gearbeitet werden, da dieser unter Druck als Gleitmittel funktioniert. Auf jede Würfelfläche, die eine Dichtung erhält, wird anschließend ein Teflon-Klebestreifen befestigt. Dieser sorgt während eines Experiments dafür, daß es bei der Annäherung der Würfel zu keinem elektrischen Kurzschluß kommt. Im Falle eines „Blowouts“ vermeidet diese Isolierlage, daß Strom über sich berührende Würfel fließt.

Vier Hartmetall-Würfel werden nach diesen Vorbereitungen so zusammengestellt, daß sie die Druckzelle aufnehmen und die Dichtungen den Oktaeder lückenfrei umschließen. Der Thermoelementdraht wird durch eine mittig in die Dichtung eingebrachte Bohrung geführt. Die Stahlkanüle ist dabei so zu positionieren, daß sie an dem Oktaeder anliegt und am anderen Ende über die Dichtung übersteht. Von außen werden 64 x 64 mm große Epoxydplatten mit Sekundenkleber gegen die Würfel geklebt, um das Arrangement zu fixieren und die Hartmetallwürfel elektrisch gegen die Wedges zu isolieren. Die Platten sind an den Kanten, an denen das Thermoelement aus dem Aufbau geführt wird, ca. 5 mm keilförmig auszuschneiden, da sonst die scharfen Kanten den Draht beim Komprimieren durchtrennen würden.

Die vier oberen Hartmetall-Würfel werden vorsichtig eingesetzt. Dabei hilft ein 2,75 mm Stahlstift zum Positionieren der Würfel. In die Deck- bzw. Boden-Epoxydplatte sind Kupferfolien-Laschen zur elektrischen Stromführung eingesetzt. Die Kupferlaschen werden auf den Hartmetallwürfel positioniert, der den Kontakt zum Ofen herstellt. Diese Epoxyd-Platten werden ebenfalls aufgeklebt und stabilisieren so den gesamten Aufbau. Der Würfel kann nun in die Wedges eingesetzt werden. Das Thermoelement wird an zwei Klemmen zwischen den Wedges angeschlossen.

Zwischen den Wedges und dem Druckring ist eine zweilagige Isolierfolie eingelegt, die zum einen für eine elektrische Isolierung sorgt, zum anderen den Reibungskoeffizienten zwischen den beiden Stahlteilen herabsetzt und so für eine effektive Kraftübertragung sorgt.

13. Durchführung eines Multi-Anvil-Experiments

Ist der innere Aufbau komplettiert und angeschlossen, werden die oberen Wedges eingesetzt und der Deckel des Moduls aufgesetzt. Auf die Oberseite der Wedges bzw. der Deckelplatte kann eine dünne MoS₂-Schicht aufgetragen werden, um den Reibungskoeffizient herabzusetzen. Das Modul wird auf dem fahrbaren Tisch gegen den Endschalter geschoben. Der Endschalter stellt sicher, daß der Hydraulikkolben nur dann gegen das Modul gefahren werden kann, wenn dieses vollständig eingeschoben ist. Die Pressensteuerung ist im manuellen Betrieb. Nun kann der Pressenkolben gegen das Modul gefahren werden. Über den Volumenstromregler wird die Geschwindigkeit gesteuert. Zunächst kann mit maximalem Volumenstrom gefahren werden. Wenn der Kolben gegen den Tisch gefahren ist, hebt dieser sich samt Modul von der Führungsschiene. Nähert sich das Modul der oberen Druckplatte wird der Volumenstrom zurück geregelt und das letzte Stück sehr langsam gegen die Druckplatte gefahren. Es wird ein Vordruck von 20 kN aufgebaut. Dieser Vordruck sorgt für ein Ausrichten der Komponenten und eine Komprimierung der Dichtungen und Keramik. Ist dieser Vordruck aufgebaut, wird auf Computersteuerung umgeschaltet.

In dem Menüfenster des Multi-Anvil-Druckregler-Programms werden die Einstellungen für das Experiment vorgenommen. Das Programm wurde von uns mit *Microsoft Visual Basic 6.0* programmiert. Es vereint das Einlesen und Anzeigen der Messparameter, die notwendigen Eingabemasken und das Ausführen der zur Steuerung notwendigen Verknüpfungen. Alle erfaßten Werte werden zur späteren Auswertung in eine Datei geschrieben.

Eingegeben wird die Rate, mit der der Druckaufbau erfolgen soll (kN/h) und der Zielwert für den Druck (kN). Die anderen Werte können als Standardwert übernommen werden. Der Schalter Pressen aktiviert den computergesteuerten Druckaufbau. Zunächst erfolgt der Druckaufbau mit einer konstanten Schrittfrequenz von 5000 Hz bis zu einer Vorlast von 100 kN. Dies dient einer schonenden Komprimierung. Bei dieser Vorlast sollte das Thermoelement elektrischen Kontakt bekommen und ein Signal anzeigen.

Für den weiteren Druckaufbau wird die Schrittfrequenz des Motors über die eingestellte Rate in Abhängigkeit zur Differenz des Nominaldrucks geregelt. Dadurch kann ein sehr gleichmäßiger Druckaufbau erfolgen. Für die Rate sollte kein Wert größer als 1700 kN eingestellt werden. Für den Alarm wird ein Wert für die maximale Druckdifferenz eingestellt. Dieser Wert ist mit 20 kN voreingestellt. Ist diese Differenz zwischen Presskraft und Sollwert größer als der eingegebene Wert, schaltet die Anlage ab. Bei sehr porösen Materialien kann ein höherer Alarmwert notwendig sein, da bei der gewählten Rate die Komprimierung nicht so rasch erfolgen kann. Vorgesehen ist der Alarm für einen plötzlichen Druckabfall in Folge eines Blowouts, um ein sofortiges Abschalten der Presse und der Heizung vorzunehmen. Ist der Zielwert erreicht, schaltet die Anlage in den Status „Druckhaltung“ um.

Der eingestellte Druck wird gehalten bzw. nachgeregelt. Ist der Druckaufbau abgeschlossen, kann das Experiment geheizt werden. Dazu werden die Schlauchanschlüsse mit den Druckplatten verbunden. Auf dem Tastpult wird die Kühlung zugeschaltet. Der Kühlkreislauf ist mit einer Zeitschaltfunktion versehen. Fließt nach der eingestellten Zeit nicht die ausreichende Menge Wasser durch den Wasserwächter im Rücklauf, wird die Wasserzufuhr abgeschaltet. Es ist eine gewisse Zeit zu warten, bis sich der Kühlkreislauf eingestellt und die Presse den Druckabfall nachgeregelt hat.

Nachdem sich die gesamte Anlage eingependelt hat, kann die Heizung zugeschaltet werden. Dabei ist auf die korrekte Wahl des Transformators zu achten. Zwischen den beiden Transformatoren kann auf dem Tastpult umgeschaltet werden. Die Einstellungen zum Heizen des Experiments werden in dem Eingabefeld Temperatur des Menues vorgenommen. Hier ist das entsprechende Feld für das Thermoelement (B- oder W-Typ) zu aktivieren und Heizrate und Zielwert für die Temperatur einzugeben. Die Heizrate ist mit 50°C/min voreingestellt und hat sich für alle Experimente bewährt. Mit dem Schalter Start wird der Heizvorgang aktiviert.

Für die Stabilität eines Experiments und zur Schonung des Material, sollten die Hartmetall-Würfel nicht zu heiß werden. Daher ist eine effektive Kühlung, wie sie zuvor beschrieben wurde, installiert. Um eine Aussage über die Temperatur auf der Würfel-Oberfläche machen zu können, wurde in einem Experiment ein zweites Thermoelement eingebaut. Das Experiment wurde auf 1200 °C geheizt und die Temperatur in der Mitte auf einer Würfeloberfläche mit einem D-Typ Thermoelement gemessen. Das Experiment wurde ohne Kühlung durchgeführt. Die maximale Temperatur auf dem Wolframcarbid betrug 150 °C. Es kann davon ausgegangen werden, daß bei Experimenten mit der beschriebenen Kühlung die Temperatur deutlich unter 100 °C liegt. Unbekannt und schwierig abzuschätzen ist die Temperatur, die direkt an der Kontaktfläche von Würfel (TEL) zum Ofen herrscht.

Die Anlage regelt selbsttätig die eingestellten Werte für Druck und Temperatur. Zum Beenden eines Multi-Anvil-Experiments wird in den meisten Fällen ein rasches Abschrecken erfolgen, um den Zustand am Ende des Experiments einzufrieren. Dazu wird die Heizung ausgeschaltet. Die Temperatur fällt schlagartig ab, womit Abschreckraten von wenigen Sekunden werden erreicht. Die Kühlung wird anschließend abgestellt und durch Betätigen des Schalters Ausblasen am Tastpult wird die Kühlleitung durch Druckluft trockengeblasen. Die Druckregelung wird durch den Schalter Halt im Menu gestoppt. Für das Entlasten des Experiments wird die Rate (kN/h) eingestellt. Ein Wert höher als den standardmäßig eingestellten von -180 kN/h sollte nicht eingestellt werden, da ein zu rascher Druckabbau die Hartmetallwürfel stark beansprucht und die Gefahr birgt, daß sie brechen. Ein langsamer Druckabbau von mindestens 12 h ist für die Hartmetallwürfel schonender und gibt dem Material ausreichend Zeit zum Relaxieren.

Wenn der Druck abgebaut ist, kann der Restdruck durch Zuschalten des Entlastungsventils abgelassen werden. Die Anlage ist in den manuellen Betrieb zu versetzen. Der Pressenkolben kann dann manuell zurückgefahren werden. Der Kolben ist bis auf einen Hub von 7,00 mm zurückzufahren. Dieser Wert gibt ein Sicherheitsrelais zum Zurückfahren der Spindel frei. Das Zurückfahren der Spindel wird manuell zugeschaltet. Ist die Spindel an dem unteren Endschalter angefahren, muß sie aus dem Totbereich des Schalters nach oben verfahren werden. Das Modul wird bei zurückgefahrenem Kolben vorgeschoben und das Experiment kann entnommen werden.

Neben den Multi-Anvil-Experimenten wurden auch Hochdruck-Experimente auf einer Pistonzylinder-Pressen und einer Belt-Pressen durchgeführt. Die unterschiedlichen Hochdruckanlagen bieten unterschiedliche Vorteile und decken einen großen Druckbereich ab.

14. Pistonzylinder-Pressen

Für Hochdruckexperimente bis 30 kbar steht im Institut eine Pistonzylinder-Apparatur zur Verfügung. Das Verfahren zur Druckerzeugung wurde von *Boyd* und *Enland* (1960) beschrieben. Bei dieser Apparatur handelt es sich um eine „endload-Pressen“. Das Prinzip beruht darauf, daß durch Verteilung der Auflast auf den gesamten Druckaufbau eine hohe Stabilität der Apparatur erreicht wird. Dabei wird eine Hochdruckmatrize vorgespannt und so der Wolframcarbidkern stabilisiert. Der innere Probedruck wird durch das hydraulische Einschieben eines ½-Zoll Wolframcarbid-Stempels erzeugt.

Der Experimentaufbau besteht aus kaltgepreßten und anschließend heißgesintertem Calciumfluorid (*Bulatov*, 1989). Dieses Material verfügt über 96 % der theoretischen Dichte und einer sehr geringen inneren Reibung, so daß eine Druckkalibrierung und Druckkorrektur bei experimentellen Temperaturen über 900 °C nicht notwendig sind. Unter diesen Bedingungen weist das CaF₂ hervorragende plastische Eigenschaften auf. Die Druckabweichungen durch Porenvolumen und durch Reibung können vernachlässigt werden und liegen innerhalb des Druckfehlers der Experimente.

Als Heizelement werden ausschließlich Graphitöfen verwendet. Als druckübertragendes Material für den inneren Aufbau wird ebenfalls Calciumfluorid verwendet. Als Probenkapsel wird Platinrohr bis zu einem Durchmesser von 5 mm verwendet. Die Temperatur wird über ein Pt₇₀Rh₃₀ / Pt₉₄Rh₆ Thermoelement geregelt. Das Thermoelement wird von oben in den Aufbau geführt und ermittelt die Temperatur dicht oberhalb der Kapsel. Bei Temperaturen über 1200 °C können mit diesem Aufbau keine Experimente durchgeführt werden, da CaF₂ im Kontakt mit Al₂O₃ bei 1275 °C eutektisch zu schmelzen beginnt (*Brey et al.*, 1990). Korund wird als Isolierkapillare für das Thermoelement verwendet.

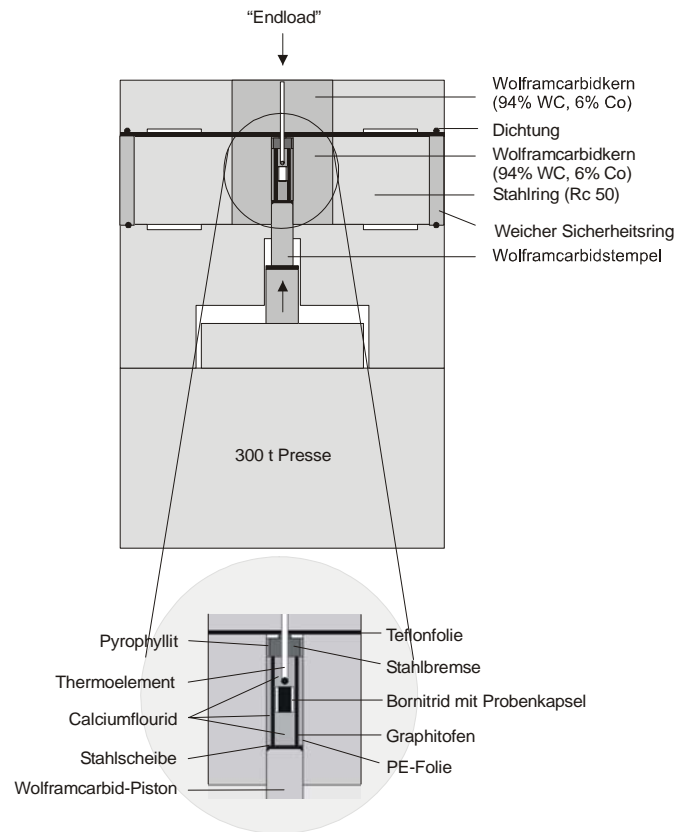


Abbildung 11: Schematische Aufbau einer „Endload“ Pistonzylinder Apparatur.

Der Vorteil der Pistonzylinder-Hochdruckexperimente ist, daß große Probenvolumen untersucht werden können. Der Temperaturgradient im Bereich der Probe ist aufgrund der Verwendung von langen Graphitöfen sehr gering. Der Aufbau der Pistonzylinder-Experimente ist relativ einfach, da überwiegend zylindrische Teile zur Anwendung kommen.

Der Nachteil bei diesen Experimenten ist, daß ein relativ geringer Druckbereich zur Verfügung steht und bei der Verwendung von Calciumfluorid die Temperatur auf 1200 °C limitiert ist.

15. Belt-Press

Für Drücke bis 60 kbar stehen im Institut eine 300t- und eine 500t-Hochdruckpresse zur Verfügung, die jeweils mit einer Beltapparatur bestückt sind. Aufgrund der speziellen konischen Geometrie der Hartmetallteile, die eine günstigere Druckverteilung ermöglichen, können die gegenüber der Pistonzylinder-Apparatur höheren Drücke erzielt werden.

Für den experimentellen Aufbau wird Calciumfluorid als druckübertragendes Material verwendet. Die dazu notwendigen Teile sind aus natürlichem polykristallinem Material gefertigt. Als Ofenmaterial kommt Graphit zur Anwendung. Der Ofen ist kürzer (16 mm) als bei den Pistonzylinder-Experimenten. Daraus resultiert ein größerer Temperaturgradient entlang der Ofenachse. Der innere Aufbau besteht aus polykristallinen CaF_2 . Je nach experimentellen Bedingungen stehen aber auch andere Materialien zur Verfügung (Bornitrid, gebranntes Pyrophyllit). Als Probenkapsel wird standardmäßig Platin mit maximal 5 mm Länge und 5 mm als größter Durchmesser verwendet. Damit befindet sich die Kapsel in einem Bereich der homogenen Temperaturverteilung im Zentrum des Ofens. Die Temperatur wird über ein B-Typ Thermoelement (Pt-6%-Rh-Pt-30%-Rh) gemessen. Das Thermoelement befindet sich 2,5 mm von der Ofenmitte, direkt unterhalb der Probenkapsel.

Die Durchführung und Kalibrierung von Beltexperimenten wird von *Brey et al.*, (1990) beschrieben.

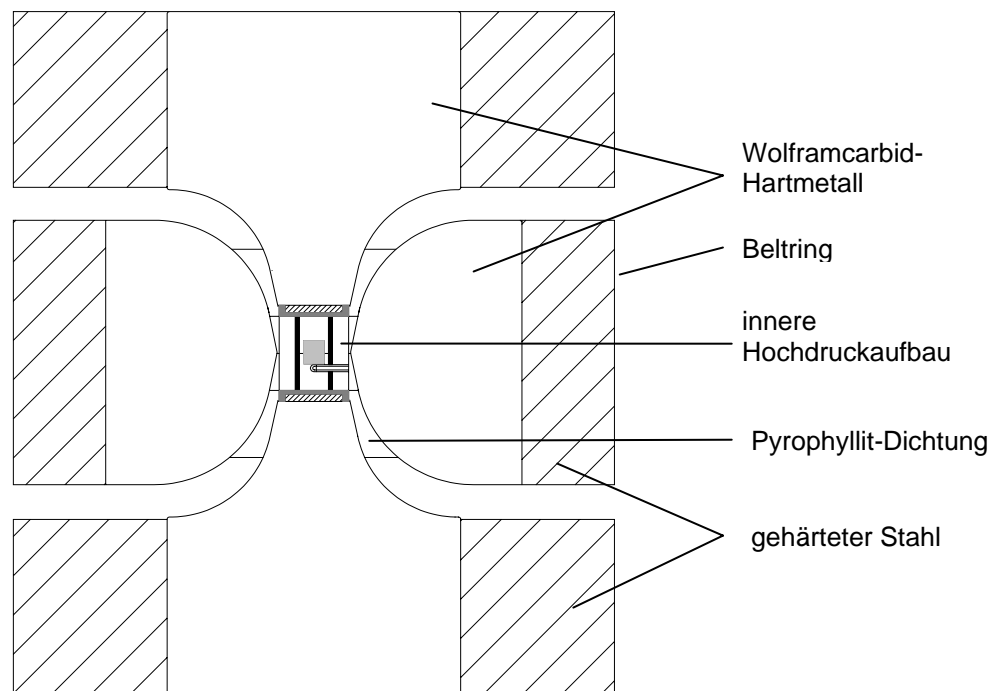


Abbildung 12: Schematische Darstellung einer Belt-Apparatur.

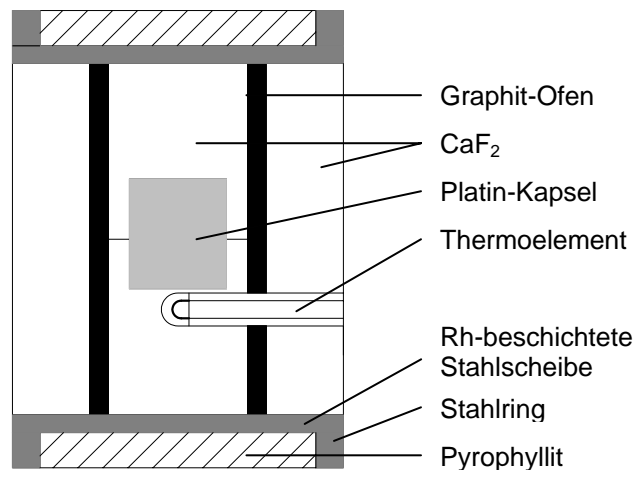


Abbildung 13: Innere Druckaufbau eines Belt-Experiments

16. Kalibrierung der Multi-Anvil-Press

Bei einer Hochdruckanlage wie die vorgestellte Multi-Anvil-Press sind die Kraftverhältnisse sehr komplex. Aus diesem Grund ist es notwendig, solche Anlagen zu kalibrieren, um die Verhältnisse von aufgebracht Presskraft zu dem auf die Probe wirkenden Druck zu verifizieren. Dabei spielen geräte- und materialspezifische Eigenschaften eine große Rolle und sind für jeden Probenaufbau unterschiedlich. Zur Kalibrierung wird der Druck von bekannten Phasenübergängen ins Verhältnis mit der auf die Probe ausgeübten Kraft gesetzt. Der ideale Druckbereich für Multi-Anvil-Experimente liegt zwischen 60 kbar und 200 kbar.

16.1. Kaltkalibrierung

Für die Kaltkalibrierung werden Phasenübergänge, die anhand der Widerstandsänderungen beobachtet werden können, an Bismut und Zinktellurid durchgeführt (*Kennedy et al., 1962*).

Für diese Experimente wird in das ZrO_2 -Isolierrohrchen des Oktaeders anstelle des Ofens und der Kapsel eine 1 mm dicke Scheibe des Bismut bzw. Zinktellurid im Zentrum des Aufbaus eingebracht, die durch zwei Magnesiumoxid-Zylinder gehalten wird. An den Seitenwänden der Zylinder werden zwei schmale Leiterbahnen aus 0,05 mm dicker Kupferfolie angebracht. Diese kontaktieren die Scheibe im Innern und stellen mittels überstehender Laschen die elektrische Verbindung zu den Würfeln nach außen her. Den Aufbau eines solchen Hochdruck-Experiments zeigt Abbildung 14.

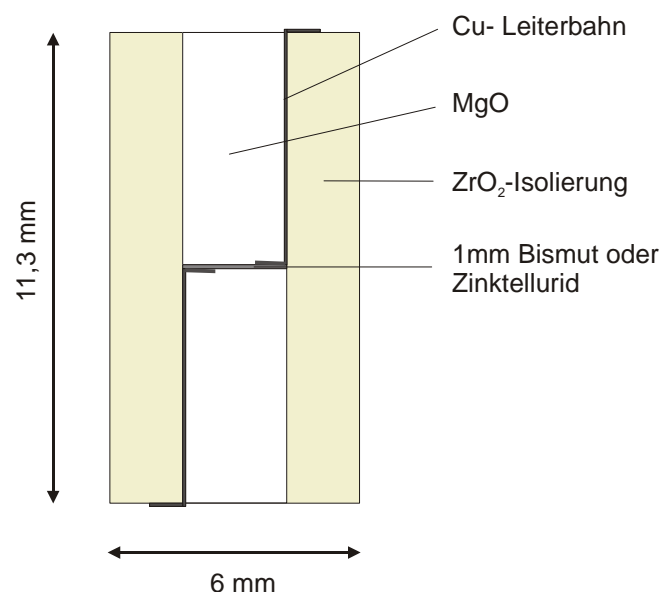


Abbildung 14: Schematischer Aufbau für Kaltkalibrierungsexperimente.

Für die Kalibrierung wird die Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der Presskraft ermittelt. Der elektrische Widerstand der Kalibrierungsprobe wird über die Cu-Leiterbahn auf die Hartmetallwürfel übertragen. Diese stehen über weitere Cu-Laschen mit den Wedges in Verbindung. Über die Druckplatten wird dann die elektrische Verbindung zu dem Widerstandsmessgerät hergestellt. Die Messwerte werden über eine serielle Schnittstellenkarte an den Steuercomputer gesendet und ermöglichen so eine automatische Aufzeichnung der Widerstandsänderung in Abhängigkeit von der aufgebrauchten Presskraft.

Für die Kalibrierung mit Bismut werden die Phasenübergänge bei Raumtemperatur von Bi I zu Bi II bei 25,5 kbar und von Bi III zu Bi IV bei 77 kbar herangezogen. Untersuchungen dieser Phasenübergänge stammen von *Lloyd* (1971). Für die höheren Drücke wird die Widerstandsänderung von Zinktellurid untersucht. ZnTe hat bei 90 kbar ein Minimum in der Widerstandskurve und zeigt bei 122 kbar einen Wendepunkt.

Bei der Kalibrierung mit ZnTe ist zu beachten, daß der Druckaufbau mit einer sehr kleinen Rampe geschieht, da die Umwandlungen im ZnTe-Gitter langsam ablaufen. Ein zu schneller Druckaufbau führt zu einer Hysterese.

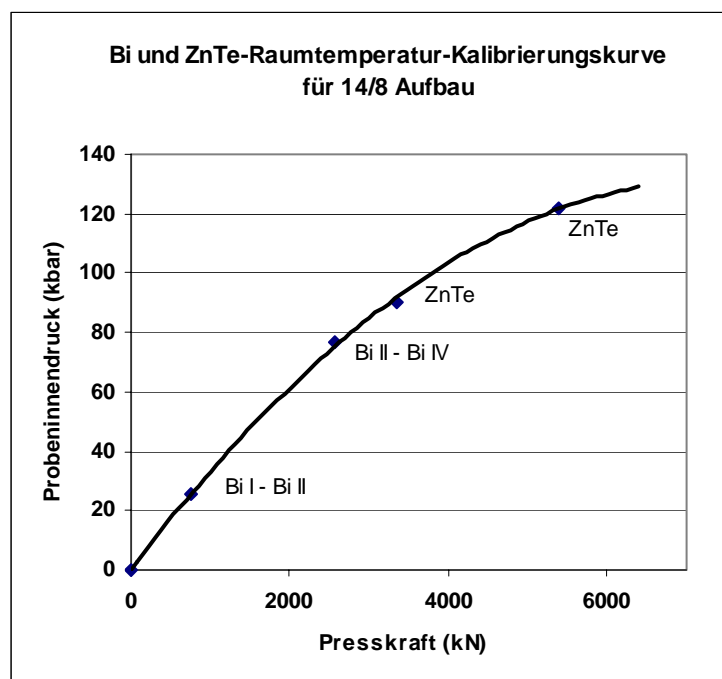


Abbildung 15: Kalibrierungskurve bei Raumtemperatur für einen 14/8 Aufbau.

Im unteren Druckbereich gibt es eine lineare Beziehung zwischen Presskraft und Probedruck. Bei Drücken ab etwa 100 kbar flacht die Druckkurve ab und bei einer Presskraft von über 6000 kN wird nahezu kein Anstieg beim Probedruck erzielt. Die aufgebrachte Kraft wird vollständig von den Dichtungen aufgenommen. Es kommt zu keiner Druckübertragung mehr auf das Innere des Oktaeders.

16.2. Temperaturkalibrierung

Da es große Abweichungen der Druckkurve bei Raumtemperatur zu den Hochtemperatur-Experimenten gibt, ist eine Temperaturkalibrierung notwendig. Die Differenz zwischen den beiden Druckkurven resultiert aus einer Volumenreduzierung des Hochdruck-Aufbaus beim Heizen, die durch das Komprimieren der Materialien verbunden mit einer Reduzierung des Porenvolumens zustande kommt.

Für die Kalibrierung bei hohen Temperaturen werden die strukturellen Umwandlungen von bekannten Phasenumwandlungen herangezogen. Der Druck dieser Phasenumwandlungen wurde durch unabhängige Methoden oder *in situ*-Untersuchungen ermittelt. Um einen großen Druckbereich durch Kalibrierungspunkte abzudecken wurden verschiedene Phasenumwandlungen untersucht.

16.2.1. Calciumgermanat

Calciumgermanat macht unter Druck eine Phasenumwandlung von der Granatstruktur in die Perovskitstruktur, *Susuki et al.* (1985).

Das Calciumgermanat wird aus einer stöchiometrischen Mischung von Ge_2O und CaCO_3 hergestellt. Die abgewogenen Substanzen werden homogen zerrieben. In einem Ofen werden sie langsam calciniert und anschließend über 8 Stunden bei 1200°C getempert. Die vollständige Umsetzung wird durch Röntgenpulverdiffraktometrie überprüft.

Mit dem CaGeO_3 werden Multi-Anvil-Experimente nahe an dem Phasenumwandlungspunkt bei einer Temperatur von 1100°C durchgeführt. Mit Hilfe der Röntgenpulverdiagramme wird bestimmt, bei welcher Presskraft die Umwandlung zur Hochdruckphase stattfindet.

16.2.2. SiO₂

Beim SiO₂ gibt es mehrere bekannte Hochdruckmodifikationen. Für die Kalibrierung der Multi-Anvil-Anlage wird der Phasenübergang von Coesit nach Stichtovit verwendet (*Serghiou et al., 1995, Yagi et al., 1976*). Zusätzlich kann die Phasenumwandlung von Quarz nach Coesit als Kalibrierungsreaktion verwendet werden.

Startmaterial für die Kalibrierungs-Experimente ist Cristobalit. Das Startmaterial wird in eine Platinkapsel eingeschweißt und für ein Multi-Anvil-Experiment vorbereitet. Die experimentellen Bedingungen nahe der Phasengrenze werden an der Anlage eingestellt und das Experiment durchgeführt. Der Kalibrierungspunkt eignet sich für die 14 mm und 10 mm Aufbauten. Die Phasenumwandlung findet bei 1200°C und 94 kbar statt. Die Reaktionsprodukte bzw. die Umwandlung in die Hochdruckphasen werden mittels Pulverdiffraktometrie untersucht.

16.2.3. Mg₂SiO₄

Als Kalibrierungspunkt für die Multi-Anvil-Experimente wird die Phasenumwandlung von β-Mg₂SiO₄ (Wadsleyitstruktur) zu γ-Mg₂SiO₄ (Ringwooditstruktur) bei 1200°C herangezogen. (*Morishima et. al. 1994*)

Startmaterial ist nach der Gelmethode hergestelltes, reines Mg₂SiO₄. Die verschiedenen Kalibrierungs-Experimente werden mit 500 kN Druckdifferenz durchgeführt. Bei 1200°C findet die Phasenumwandlung bei einem Druck von 136 kbar statt. Diese Reaktion eignet sich für die Kalibrierung der 14 mm und der 10 mm Aufbauten. Mit Hilfe von Pulverdiagrammen werden die Reaktionsprodukte analysiert.

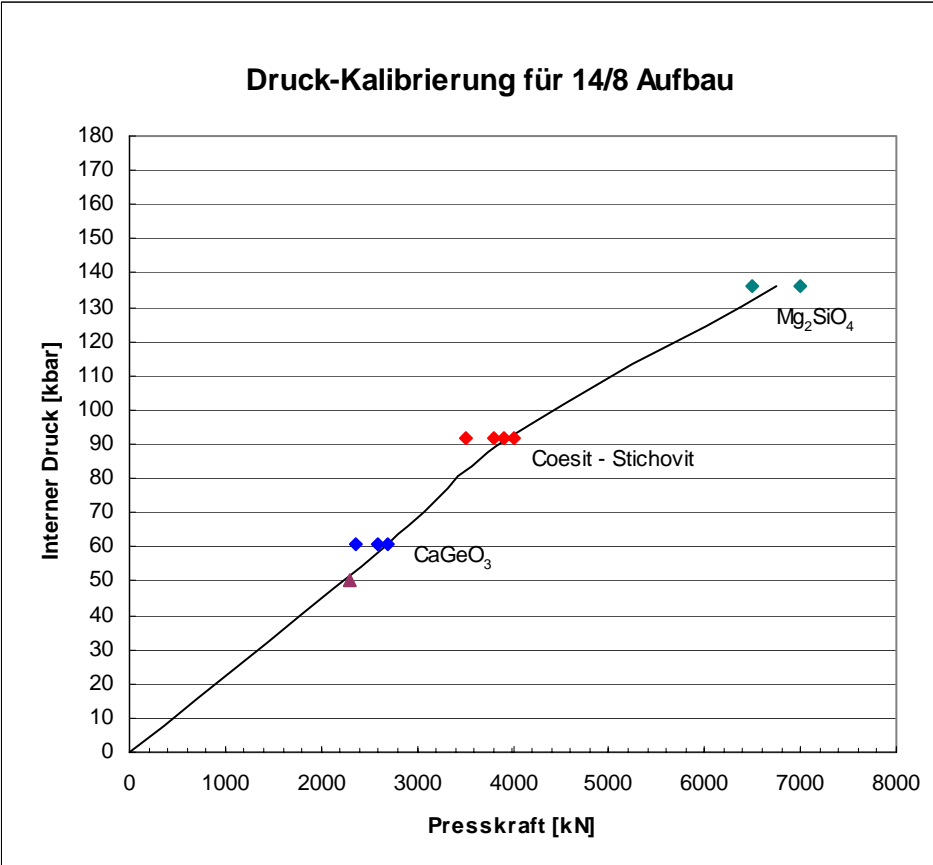
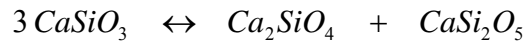


Abbildung 16: Temperatur Druck-Kalibrierungskurve für einen 14/8 Aufbau.

17. Herstellung von Startmaterial

Alle Experimente sind mit einer CaSiO_3 Startzusammensetzung durchgeführt worden. Für die Herstellung des Startmaterials werden verschiedene Synthesemethoden angewendet. Die Zusammensetzung des Startmaterials eignet sich für die Experimente im niedrigeren Druckbereich bis 80 kbar, wie auch für die Hochdruck-Experimente über 120 kbar. Darüber hinaus wird die Zusammensetzung auch für die Experimente im Larnit/Si-Titanit Stabilitätsfeld von 80 bis 120 kbar verwendet, da die Zusammensetzung gemäß der Reaktion



stöchiometrisch zu den beiden Phasen dissoziiert.

Drei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung des Startmaterials kommen zur Anwendung. Bei dem einen Verfahren wird das Startmaterial aus Siliciumdioxid und Calciumcarbonat durch Sintern hergestellt. Dazu werden die getrockneten Ausgangssubstanzen in einem stöchiometrischen Verhältnis eingewogen. In einer Reibschale werden die Substanzen dann in Aceton homogen zerrieben. Anschließend werden aus dem Pulver Presslinge hergestellt. Es wird dazu in eine Stahlmatrize für Salztabletten gefüllt und zu Tabletten gepresst. Die Tabletten werden dann in einem Hochtemperaturofen bei 1450°C gesintert. Um eine langsame Calciniierung des Startmaterials zu erreichen, wurde ein stufenweiser Aufheizprozeß durchgeführt.

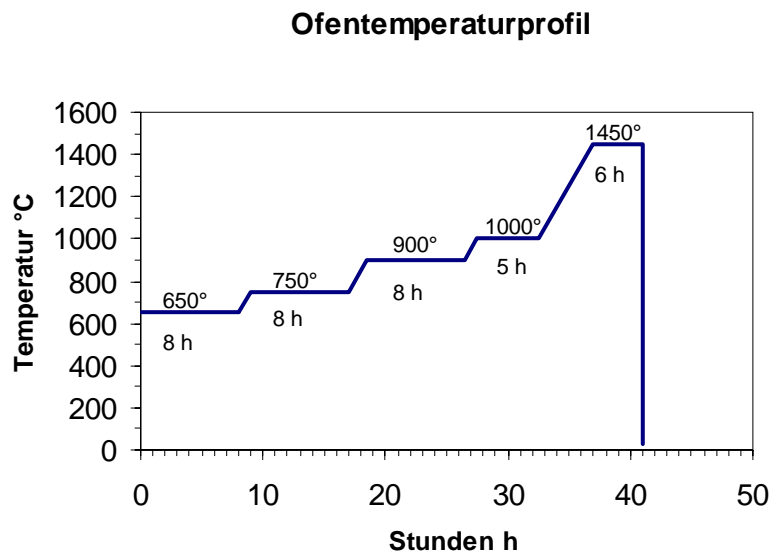


Abbildung 17: Temperaturprofil der Calciniierung von carbonathaltigen Proben.

Die verwendete Calciumsilikat-Zusammensetzung hat einen sehr hohen Schmelzpunkt. Eine Kristallisation aus einer Schmelze ist deshalb in einem konventionelle Ofen nicht möglich. Durch das Verfahren des Sinterns ist es dennoch möglich, eine Umsetzung unterhalb des Schmelzpunkts zu erreichen. Dazu ist eine sehr feine Korngröße von Vorteil, da die Umsetzung an den Korngrenzen stattfindet. Ebenso vorteilhaft ist ein inniger Kornverband, der durch die Presslinge gewährleistet wird. Das Carbonat in der Zusammensetzung dient zusätzlich als Flux. Die Presslinge werden nach dem Sintern aufgemahlen. Um eine vollständige Umsetzung der Ausgangssubstanzen zu erhalten muß der Sintervorgang gegebenenfalls nochmals durchgeführt werden. Nach diesem Verfahren erhält man ein homogenes, kristallines Reaktionsprodukt. Der Grad der Umsetzung und die Kristallinität wurde durch Röntgenpulverdiffraktometrie kontrolliert.

Verschiedene Zusammensetzungen von Startmaterialien für weitere Experimente sind nach diesem Verfahren hergestellt worden. Aus einer stöchiometrischen Ausgangszusammensetzung von Si zu Ca von 1 : 1 wurde Wollastonit und Parawollastonit kristallisiert und aus einer calciumreicheren Ausgangszusammensetzung wurde Larnit (Ca_2SiO_4) kristallisiert.

Die kristallisierten Produkte wurden für weitere Experimente unter Atmosphären-Bedingung verwendet. Für die Hochdruckexperimente und im speziellen für die kinetischen Experimente am Synchrotron wurde bevorzugt amorphes Startmaterial verwendet.

Eine Methode zur Herstellung von amorphem Startmaterial ist das rasche Abschrecken einer Schmelze. Das CaSiO_3 -Startmaterial wird dazu auf einer Iridiumwiderstandsheizanlage aufgeschmolzen.

Diese Anlage ist so aufgebaut, daß ein ca. 30 x 5 mm Iridiumblechstreifen zwischen zwei Kupferelektroden gespannt wird. Die Elektroden sind mit einem Transformator verbunden. Über ein Potentiometer wird der Strom, der durch die Anlage fließt, geregelt. Aufgrund des hohen spezifischen Widerstandes des sehr dünnen Metallstreifens kann dieser zum Glühen gebracht werden. Mit Iridium als Metallstreifen können Temperaturen von bis zu 2500°C erzielt werden.

Eingehende Erfahrungen wurden mit der Verwendung von unterschiedlichen Materialstärken des Iridiumstreifens gemacht. Iridium ist ein sehr sprödes Metall, das sehr empfindlich gegenüber Verbiegungen ist. Zunächst wurde die Verwendung eines 0,8 mm starken Iridiumstreifens geprüft. Dieser relativ steife Blechstreifen sollte ausreichend Stabilität bringen, damit der Streifen für mehrere Anwendungen benutzt werden kann. Es zeigte sich jedoch, daß diese Materialstärke relativ schnell verschleißt und nur für einige wenige Schmelzexperimente verwendet werden kann. Deshalb wurde ein dünnerer Blechstreifen von 0,5 mm erprobt. Dieser Iridiumstreifen hat sich gegenüber dem dickeren Material bewährt. Er hat eine ausreichende Stabilität für die Schmelzexperimente und kann für wesentlich mehr Versuche benutzt werden. Eine Verwendung eines noch dünneren Iridiumstreifens ist nicht zu empfehlen, da dieser zu rasch durchbrennen würde.

Für ein Schmelzexperiment wird eine Spatelspitze des fein zerriebenen Materials auf die Mitte des eingespannten Iridiumstreifens gebracht. Durch Drehen am Potentiometer wird der Streifen aufgeheizt und der Schmelzvorgang visuell beobachtet. Bildet sich eine homogene Schmelzperle, wird der Strom abgeschaltet. Gleichzeitig wird ein Luftstrom zum raschen Abschrecken über die Probe geleitet. Dadurch wird die Probe innerhalb weniger zehntel Sekunden abgekühlt.

Die Schmelzperlen mehrerer Experimente werden unter Aceton aufgemahlen und können als Startmaterial für weitere Experimente verwendet werden.

Das nach dieser Methode hergestellte Startmaterial wurde vor allem für die Synchrotron-Experimente verwendet. Es zeigte sich, daß dieses Startmaterial nicht vollständig amorph ist, sondern eine Teilkristallinität bzw. Quenchkristalle besitzt.

Um ein vollständig amorphes Startmaterial zu erhalten, wird zu diesem Zweck ein anderes Verfahren angewendet. Nach diesem Verfahren wird das Startmaterial aus einem Gel hergestellt. Die Methode wird von *Hamilton et al.* (1968) beschrieben. Basis für die Gelherstellung bildet *TEOS* (Tetra-Ethyl-Ortho-Silikat). Zur Herstellung eines Calcium-Silikat-Gels wird Calciumcarbonat in einem Teflon-Becher mit Salpetersäure gelöst, um das Carbonat in ein Nitrat zu überführen. Es wird soviel Säure zugegeben bis sich das Carbonat vollständig gelöst hat. Anschließend wird die Lösung eingedampft bis sie nahezu trocken ist, um überschüssige Säure zu entfernen. Der Rückstand wird in Wasser erneut gelöst. Zu dieser Lösung wird die entsprechend abgewogene Menge *TEOS* gegeben und das Gemisch mit einem Magnetrührer vermennt. Da sich das *TEOS* schlecht mit einer wässrigen Lösung mischt, wird die gleiche Menge Ethanol zur Lösung gegeben. Unter ständigem Rühren wird tropfenweise 10 %ige Ammonium-Hydroxid-Lösung zugegeben bis die Gel-Bildung einsetzt. Das Gel ruht über Nacht. Danach wird das Gel im Wasserbad getrocknet und anschließend im Trockenschrank bei 110 °C eingetrocknet. Die Substanz wird zerrieben und im Ofen schrittweise bis 800 °C denitriert. Das Produkt kann anschließend als Startmaterial für weitere Experimente verwendet werden.

Für die Verteilungsexperimente zum Einbau von Kalium und Phosphor in unterschiedlichen Calciumsilikatphasen wird das reine Startmaterial mit diesen Elementen dotiert. Um die maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor zu ermitteln, wird Kaliumdihydrogenphosphat (KH_2PO_4) als geeignete Chemikalie verwendet. Bei dieser Verbindung liegen Kalium und Phosphor bereits im gewünschten molaren Verhältnis von 1 : 1 vor. Für die relativ reaktionsträgen Calciumsilikate ist darüber hinaus das pro Formeleinheit eingebaute Wassermolekül geradezu ideal, da durch das freigesetzte Wasser die Reaktion beschleunigt wird.

Die Verwendung von chemisch gebundenem Wasser erweist sich in der Handhabung bei der Probenpräparation als vorteilhaft. Gerade beim Einschweißen des Startmaterials werden die Vorteile deutlich, da die Probe ohne Wasserverlust eingekapselt werden kann. Die Gefahr des vorzeitigem Verdampfens während des Schweißvorgang ist geringer als bei der Verwendung von freiem Wasser. Darüber hinaus läßt sich die Menge an Wasser in der Probe besser verifizieren.

Für die Verteilungsexperimente wurde eine in Abbildung 18 gekennzeichnete Zusammensetzung des Startmaterials gewählt. Das Startmaterial hat eine CaSiO_3 Zusammensetzung, als Austauschpartner wird dem Startmaterial 10 % KPO_3 zugegeben.

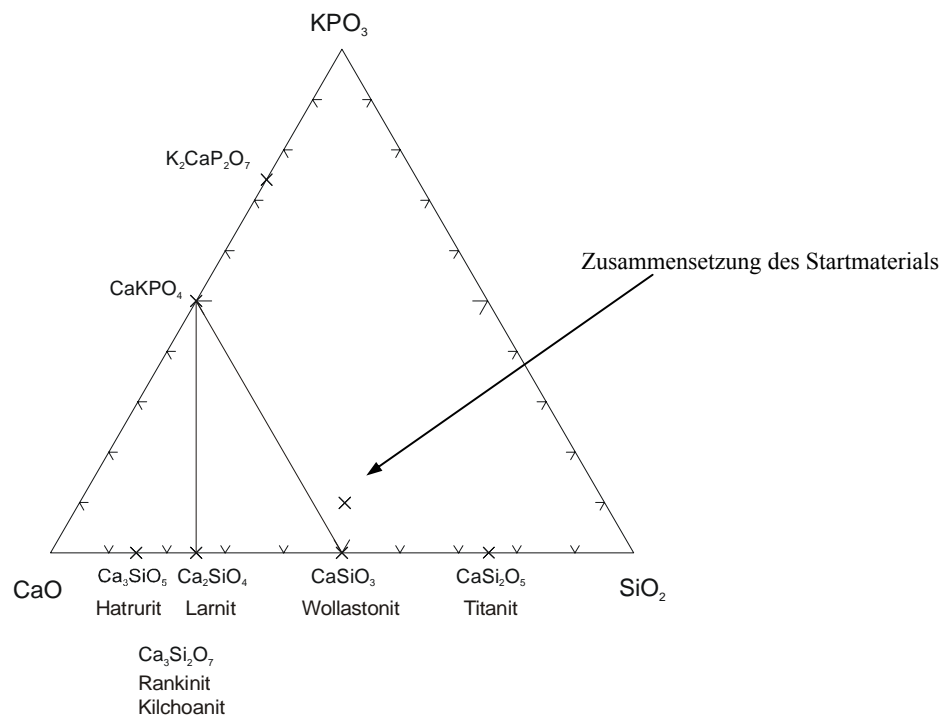


Abbildung 18: Dreiecksdiagramm in dem System $\text{SiO}_2\text{-CaO-KPO}_3$. Darstellung der bekannte Phasen und der Zusammensetzung des Startmaterials.

18. Analytische Methoden

18.1. Röntgenpulverdiffraktometrie (XRPD)

Zur Analyse der verschiedenen Polymorphe eignen sich Röntgenmethoden, um die unterschiedlichen Strukturen charakterisieren zu können. Für die sehr kleinen Probenvolumen und die kleine Kristallitgröße ist die Pulverdiffraktometrie eine geeignete Methode, die phasenanalytischen und strukturellen Untersuchungen durchzuführen. Darüber hinaus ermöglicht diese Methode polykristalline Proben zu untersuchen, um den Reaktionsfortschritt zu verfolgen.

Die Röntgenpulverbeugung wird an einem computergestützten Diffraktometer der Firma Siemens D 500 durchgeführt. Das Diffraktometer-Verfahren arbeitet nach dem Bragg-Brentano Prinzip. Bei dem verwendeten Gerätetyp ist die Röntgenröhre feststehend. Als Röntgenröhre wird eine Kupfer-Keramik-Röhre mit einer Leistung von 1,5 kW verwendet. Eine planare Probenoberfläche wird, während einer Messung zur Erfassung des vorgesehenen Winkelbereichs mit einer Winkelgeschwindigkeit θ und der Detektor mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit 2θ um eine gemeinsame Achse abgefahren. Die gebeugte Röntgenintensität wird über einen Sekundär-Graphit-Monochromator in einem Szintillationszähler registriert.

Um eine Steuerung und Auswertung mit moderner Software zu ermöglichen, wurde die veraltete Rechnerunterstützung des Geräts modifiziert. Dazu wurde ein PC installiert, der über eine Kartensteuerung mit dem Diffraktometer kommunizieren konnte. In einer späteren Ausbaustufen konnte diese störanfällige und umständliche Steuerung durch eine leistungsfähigere Software ersetzt werden.

Die Peaklagen in den Diffraktogrammen wurden anhand eines Silicium-Präparats als externer Standard geeicht.

Für die qualitative Phasenanalyse der gemessenen Pulverdiagramme wird die JCPDS-Kartei verwendet.

Aus den Multi-Anvil-Experimenten stehen oft nur sehr geringe Probenmengen zur Verfügung, die aus den Kapseln herauspräpariert werden können. Um an diesen geringen Probenmengen Pulverdiffraktometrie durchführen zu können, wurde ein spezieller Probenhalter für das Diffraktometer entwickelt. Dieser Probenhalter ermöglicht entweder einen Bor-Silikat-Glasträger aufzunehmen oder einen Plexiglas-Mikrosonden-Schliff. Bei der Verwendung des Glasträgers können winzige Probenmengen als Streupräparat untersucht werden. Der Probenhalter ist so konstruiert, daß sich die Höhe der Probenoberfläche auf dem Beugungskreis des Diffraktometers befindet. Das Bor-Silikat-Glas liefert nur einen schwachen amorphen Untergrund und ist deshalb gut für die Messungen geeignet.

Außerdem ist es möglich, in diesem Probenhalter die üblichen Plexiglas-Träger für Mikrosonden-Schliffe zu verwenden. Dadurch ist es möglich, Proben, die für die Mikrosonden-Analytik präpariert wurden, auch für die Pulverdiffraktometrie zu verwenden. Die Probe wird dazu im Zentrum des Plexiglas-Trägers eingebettet.

Der Probenhalter kann in den werksseitig vorgesehenen Probenhalter für rotierende Proben eingesetzt werden. Die Probe wird von unten in den Probenhalter eingesetzt und mittels einer Feder angedrückt.

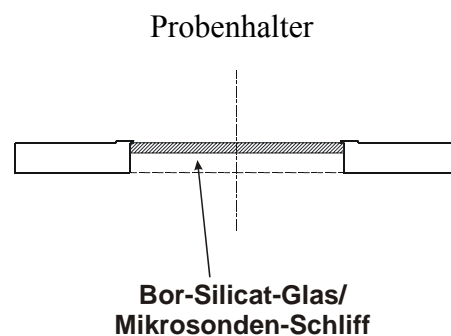


Abbildung 19: Probenhalter für Röntgenpulverdiffraktometrie bei kleinsten Probenmengen.

18.2. Elektronenstrahlmikrosonde (EPMA)

Zur Analyse der chemischen Zusammensetzung und der Spurenelementverteilung in unterschiedlichen Phasen, wurden die Proben mit der Elektronenstrahlmikrosonde untersucht. Im Institut steht dazu ein Gerät der Firma JEOL JXA Superprobe 8900 RL zur Verfügung. Für die simultane wellenlängendispersive Analyse (WDS) ist das Gerät mit fünf Kristallspektrometern ausgestattet. Mit Hilfe von WDS und der Eichung durch geeignete Standards wird an den Proben eine quantitative Analyse durchgeführt. Mit dieser Methode ist eine orts aufgelöste Analyse von einer minimalen Korngröße von 5 – 8 μm möglich. Dabei wird mit einer Beschleunigungsspannung von 15 kV und einem Strahlstrom von 20 nA gearbeitet. Der Strahldurchmesser wird dazu auf $< 1 \mu\text{m}$ eingengt. Zur Analyse von amorphen Reaktionsprodukten oder fluidreichen Phasen wird mit einem Strahldurchmesser von 5 μm gearbeitet. Darüber hinaus wird für die Analyse von Verteilungsexperimenten ein sog. *Linescan* angewendet, bei dem Probenmesspunkte entlang einer Linie mit sehr engen Abstand von 3 μm gesetzt werden.

Die Nachweisgrenzen für die Spurenelemente Kalium und Phosphor werden aus dem Peak zu Untergrund-Intensitätsverhältnis berechnet. Ein gemessener Peak gilt dabei als signifikante Abweichung vom Untergrund, wenn die Zählrate den Untergrund um das dreifache der Standardabweichung übersteigt. Die Zählrate (I_{charak}) berechnet sich aus der Differenzbildung von zwei Zählereignissen:

$$I_{\text{charak}} = I_{\text{Total}} - I_{\text{Untergrund}}$$

Ab der Nachweisgrenze ist die Standardabweichung der Gesamtintensität annähernd gleich der Standardabweichung der Intensität des Untergrunds. Daraus ergibt sich eine Standardabweichung an der Nachweisgrenze mit:

$$\sigma = \sqrt{2} (\sigma_{\text{Untergrund}})$$

Die Nachweisgrenze (NG) für einzelne Elemente läßt sich dann aus folgender Gleichung berechnen:

$$\text{NG (wt ppm)} = \sqrt{2} * 3\sigma \frac{\text{wt ppm}_{\text{Messung}}}{(\text{cts/s})t}$$

Für die gewählten Analysebedingungen liegen die Nachweisgrenzen für Kalium bei 0,01 Gew.-% und für Phosphor bei 0,02 Gew.-%.

18.3. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Die Kristallstrukturen der Calciumsilikat-Hochdruckphasen sind bislang nicht vollständig untersucht worden. Aktuelle Untersuchungen zeigen, daß gerade im Ca-Walstromit-Stabilitätsfeld strukturelle Umwandlungen stattfinden und nicht mit einer Kristallstruktur über den gesamten Druckbereich von 30 bis 90 kbar beschrieben werden können. Einen Beitrag zur Klärung der unterschiedlichen Polymorphe sollen Untersuchungen, die mit einem TEM durchgeführt werden, leisten. Untersucht wurde Ca-Walstromit, der auf der Belt-Apparatur bei 40 kbar und 1300 °C synthetisiert wurde.

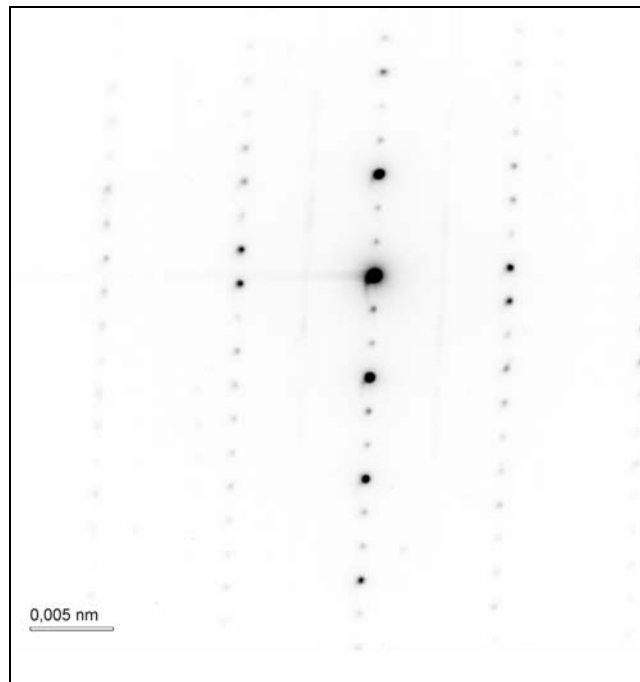


Abbildung 20: *Beugungsbild einer Netzebene entlang einer Hauptzonenachse von Ca-Walstromit.*

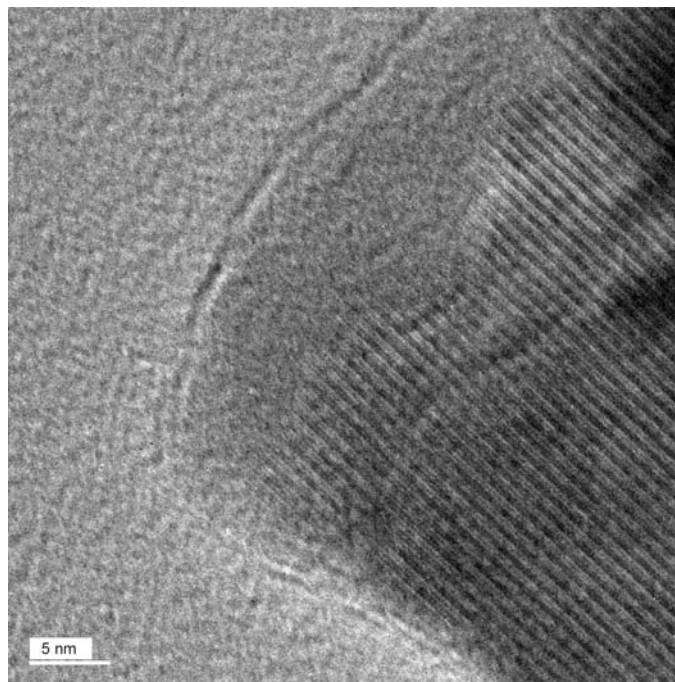


Abbildung 21: *Das zugehörige hochauflösende Bild (HRTEM) mit einer Defektstruktur.*

Die Kontrastentstehung in der HRTEM läßt sich mit dem Wellenbild der Elektronenstrahlung bzw. des Elektrons erklären. In der HRTEM wird ein zumeist kristallines Präparat an einer dünnen Stelle (Dicke < 20 nm) mit einer nahezu ebenen Elektronenwelle durchstrahlt. Die Elektronenwelle wird beim Durchgang vorwiegend elastisch an den Atomkernen gestreut (bzw. gebeugt im Falle eines Kristalls) und erfährt dadurch eine Phasenverschiebung. An der Austrittsseite des Präparats formt sich die Austritts- bzw. Objektwelle, die nun hoch aufgelöste unmittelbare Informationen über das Objekt mit sich trägt. Im Elektronenmikroskop wird die Objektwelle vergrößert, erfährt dabei weitere Phasenverschiebungen (Aberrationen) und wird lediglich als Interferenzbild (Phasenkontrast) einer fehlerbehafteten Bildwelle auf Filmmaterial bzw. digitalen Kameras aufgezeichnet. Es werden nur die Intensitäten im Bild festgehalten - die Phase der Welle und damit wichtige Information über das Objekt ist verloren gegangen. Die Interpretation der Bilder erfolgt in der konventionellen HRTEM über einen iterativen Vergleich von rechnerisch simulierten Bildern mit den experimentell aufgenommenen Bildern, wobei die simulierten Bilder auf der Basis von Modellen der atomaren Struktur unter Einschluß aller Parameter der Abbildung mit einem Computer berechnet werden. Die Auflösungsgrenze dieser Strukturanalyse wird durch das optische Auflösungsvermögen der Objektivlinse bestimmt.

Die Untersuchungen am Ca-Walstromit wurden an einem Philips CM 300 FEG/UT – STEM durchgeführt. Das Gerät arbeitet mit einer maximalen Beschleunigungsspannung von 300 kV. Es ist ausgestattet mit einem abbildenden Elektronenenergiefilter (GIF, Gatan). Als Detektorsysteme stehen wahlweise Weitwinkel ADF-Detektor (Fischione/Philips) MSC-CCD-Kamera und SSC-CCD-Kamera, sowie ein EDX-Detektor (HPGe) zur Verfügung.

Die Hochdruck-Ca-Silikate zeigen sich unter dem Elektronenstrahl als sehr instabil und auch an die Probenpräparation werden besondere Anforderungen gestellt. So zersetzen sich die Ca-Hochdruckphasen bereits bei dem weitverbreiteten Ionendünnungsverfahren. Zur Herstellung dünner Proben wurde deshalb die Methode des Zerdrückens angewendet, um ein ausreichend dünnes Präparat zu bekommen. Bei der Untersuchung im TEM erweist sich eine hohe Beschleunigungsspannung als vorteilhaft, da zwar die empfindlichen Proben einer hohen Energie ausgesetzt sind, für die Arbeit unter Hochauflösung diese hohe Energiedichte es aber möglich macht, die Zonenachsen schneller zu finden und einzustellen, um dann HRTEM durchzuführen.

Eine weitere Methode, um empfindliche Proben mit dem TEM untersuchen zu können, ist die Verwendung eines Kryo-Probenhalters. An einem solchen Probenhalter befindet sich ein Vorratsgefäß für flüssigen Stickstoff. Auf diese Weise kann die Probe auf -170 °C gekühlt werden. Über einen Temperaturfühler an der Spitze des Probenhalters kann die Temperatur bestimmt werden.

Die auf diese Weise gekühlte Ca-Walstromit-Probe erweist sich als stabiler im Elektronenstrahl. Aber selbst hier kann nach wenigen Minuten beobachtet werden, wie sich die Probe vom Rand beginnend zersetzt und amorphisiert.

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung von Ca-Walstromit, synthetisiert bei 40 kbar und 1300 °C.

Oxid	Ca-Walstromit
SiO ₂	50,82
CaO	48,61
Total	99,43

Neben den strukturellen Untersuchungen an reinem Ca-Walstromit wurden auch Untersuchungen vorgenommen, um die Frage eines möglichen Einbaumechanismus von Spurenelementen in die Struktur zu klären. Dabei ist vor allem der nicht stöchiometrische Einbau von Austauschpartnern von Interesse. Der Überschuß an Kalium, wie auch Seltenen Erdelementen, im Gegensatz zu Phosphor bzw. Aluminium kann möglicherweise durch eine Konzentration dieser Elemente entlang struktureller Baufehler erklärt werden.

Dazu wurden entsprechend dotierte Ca-Walstromit-Proben untersucht. In den Ca-Walstromit-Kristallen konnten zahlreiche planare Baufehler nachgewiesen werden, die sich lamellenartig durch den Kristall fortsetzten. Diese Baufehler haben eine sehr geringe Breite von 0,5 nm, die parallel im Abstand von wenigen Nanometern durch den Kristall verlaufen.

Von den homogenen Bereichen ohne Baufehlern und Bereichen mit einer großen Baufehlerdichte wurden vergleichende energiedispersive Spektren aufgenommen. Eine Konzentration von Elementen entlang der Baufehler konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Der nicht stöchiometrische Einbau von Austauschpartnern in der Ca-Walstromit-Struktur kann also nicht mit einem erhöhten Einbau der Elemente entlang planarer Baufehler in der Struktur erklärt werden.

19. In situ Hochdruckexperimente

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit dem „Material Science Laboratory“ am Synchrotron in Daresbury bestand die Möglichkeit, *in situ* Multi-Anvil-Experimente durchzuführen. In der Großforschungseinrichtung steht dafür eine 1000 Tonnen Hochdruckpresse an der Beamline 16.4 zur Verfügung. Die Presse ist gegenüber dem gewohnten vertikalen Aufbau, um 90° gekippt und hat einen horizontal wirkenden Zylinder. Diese Anordnung ist notwendig, um den Synchrotronstrahl durch eine Bohrung im Walker-Modul zu führen. Die Presse ist so aufgebaut, daß sie mittels Schrittmotoren in sämtlichen Achsen zum Synchrotronstrahl justiert werden kann. Es ist eine Verstellung in hunderstel Millimeterschritten der x, y, z-Achsen, sowie eine Rotation um die Pressenachse möglich. Eine exakte Justierung ist sehr aufwendig aber absolut notwendig, um den Strahl durch den unter einem Winkel von 30° schräg angebohrten Zylinderkolben, dem Deckel des Walkermodul, einem speziell eingebrachten Spalt zwischen den Wedges, den Spalt zwischen den Wolframcarbidwürfel - der unter experimentellen Bedingungen bis auf 0,8 mm zusammenkommt -, wieder durch den Boden des Moduls und der Druckplatte zum Detektor zu führen. Da die Station für andere Experimente genutzt wird oder durch Umbauten die Geometrie verändert wurde, mußten für die Neujustierung bis zu zwei Tage der Beamzeit in Anspruch genommen werden.

Der Detektor ist ebenfalls auf freibeweglichen Schlitten gelagert, um ihn zu dem austretenden Sekundärstrahl zu justieren.

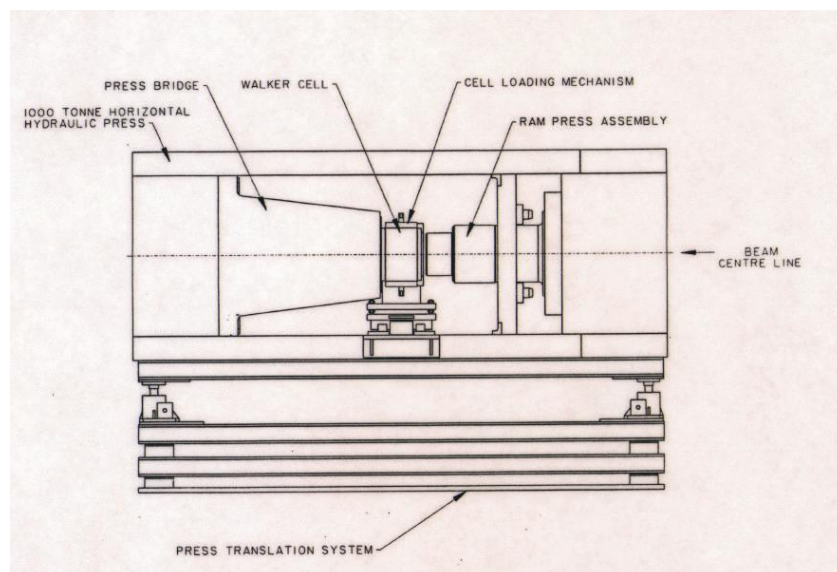


Abbildung 22: Skizze der *in situ* Multi-Anvil-Anlage. 1000 t Hydraulikpresse mit horizontal arbeitendem Zylinder. Die Presse ist auf einem beweglichen Schlittensystem aufgebaut und kann über Schrittmotoren in mehreren Richtungen zum Synchrotronstrahl justiert werden.

Die Forschungsanlage in Daresbury gehört zur ersten Generation von Synchrotron Speicherringen, die Energie ist daher nicht so hoch wie bei moderneren Anlagen. Die zur Verfügung stehende Strahlung hat ein Energiespektrum von 4 bis 100 keV.

Die prinzipielle Funktionsweise eines Synchrotrons wird im Folgenden beschrieben. Elektronen werden in einem Linearbeschleuniger auf eine Anfangsgeschwindigkeit beschleunigt. Sie werden dann in einem Booster-Ring auf nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt. Mit der aufgenommenen Energie werden sie in den Speicherring geschickt. Hier werden die sich gradlinig fortbewegenden Elektronen durch starke Magnete auf eine polygonale Bahn gezwungen. Durch die Ablenkung von der gradlinigen Bewegung geben die Elektronen eine polychromatische Strahlung ab. Entlang des Speicherings sind 16 solcher Ablenkmagnete aufgebaut, an denen die abgegebene Synchrotronstrahlung für die unterschiedlichen Stationen entlang der Beamline zur Verfügung steht.

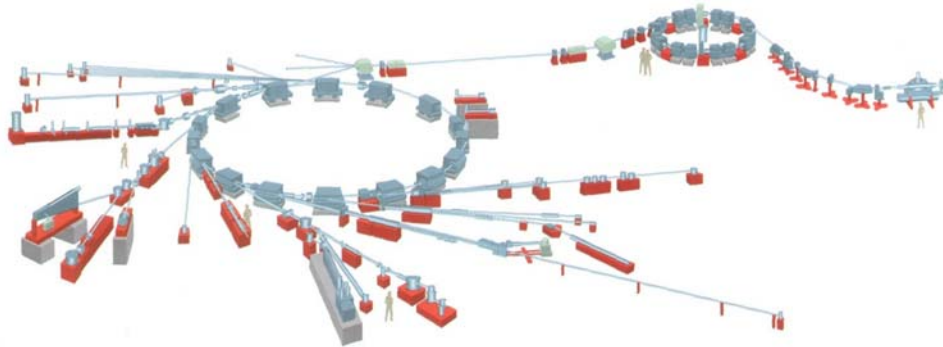


Abbildung 23: Schematischer Aufbau des Synchrotrons in Daresbury. An rechten Bildrand der Linearbeschleuniger der mit dem kleinen Boosterring verbunden ist und von dem der große Speicherring gespeist wird. Um dem Speicherring sind 16 Ablenkmagnete angeordnet von denen die Beamlines für die unterschiedlichen Meßstationen abgehen.

An zwei der sechzehn Beamlines sind Supraleitermagneten, sogenannte Wiggler, eingebaut, die ein Magnetfeld von 5 bzw. 6 Tesla aufbauen. In diesem besonders starken Magnetfeld wird eine besonders intensive Strahlung erzeugt, die es ermöglicht, große Probenquerschnitte zu penetrieren. Die Station 16.4 mit der Multi-Anvil-Pressen befindet sich direkt hinter dem stärkeren der beiden Wiggler.

Die physikalischen Gegebenheiten sind zu berücksichtigen, da sie vor allem an die *in situ* Hochdruckexperimente besondere Anforderungen stellen. Dies schränkt die zur Anwendung kommenden Materialien stark ein, da nicht nur die Probe durchstrahlt werden muß, sondern das gesamte Setup des Hochdruckexperiments. Dazu gehören die Dichtungen, die thermischen Isolierstopfen, gegebenenfalls die Kapsel, und der Druckstandard. Alle diese Materialien führen zur Absorption der Strahlung und damit zur Schwächung der für die Probenmessung zur Verfügung stehenden Intensität.

Das Detektorsystem besteht aus drei reinen Festkörper-Germaniumkristallen, mit denen unter einem festen Winkel 2 θ energiedispersive Spektren (EDXRD) zeitaufgelöst aufgenommen werden können. Die Detektoren werden vor jedem Experiment mit einem Ba-Ge-Mo-Sn-Pb-W-Borat-Glas geeicht. Dazu werden die Fluoreszenzlinien der Elemente mit bekannten Energien registriert und die Energieverteilung der Detektoren kalibriert.

Da der Synchrotronstrahl beim Austritt am Primärstrahlrohr bis zum Detektor frei verläuft, ist der gesamte Raum mit einer sogenannten *Hutch* und einer Sicherheitsschleuse geschützt. Eine Messung, das heißt ein Öffnen des Primärstrahlshutters, ist aus Sicherheitsgründen erst dann möglich, wenn eine entsprechende Kontrollprozedur durchgeführt ist, ein Warnsystem ausgelöst wird, die *Hutch* von sämtlichen Personen verlassen wird und anschließend verriegelt wird. Gesteuert und kontrolliert wird die gesamte Anlage mittels PCs, Videomonitoren und Anzeigegeräten von einem benachbarten Bediennraum aus.

Das Material Science Laboratory war an einer Erweiterung des Druckbereichs interessiert. Bislang konnten die *in situ* Multi-Anvil-Experimente bis zu einem maximalen Druck von 90 kbar durchgeführt werden. Die Verwendung von gegossenen Ceramcast-Oktaedern verbunden mit Graphit als Ofenmaterial limitiert den maximal möglichen Druck. Gerade in Hinblick auf die *in situ* Experimente wird angestrebt, den maximal möglichen Druck zu erschließen.

Im Rahmen dieser Zusammenarbeit haben wir eine neue Hochdruckzelle entwickelt, die den verwendbaren Druckbereich bis auf 180 kbar erweitert. Darüber hinaus wurde eine „durchstrahlbare“ Kapsel entwickelt, die es ermöglicht, den Einfluß von Fluiden unter Hochdruckbedingungen zu untersuchen. Dazu wurden die 14 bzw. 10 mm MgO-Oktaeder eingeführt. Die Schwierigkeit für die *in situ* Experimente besteht darin, daß für diesen hohen Druckbereich vom Graphitofenmaterial abgewichen werden muß und anstelle Lanthanchromit- bzw. Rheniumfolien-Öfen verwendet werden. Dies bedeutet für die *in situ* Experimente, daß nicht mehr die gewöhnliche „face-to-face“ Geometrie angewendet werden kann, da bei diesem Setup der Synchrotronstrahl quer durch den Ofen verläuft. Die starke Absorption der schweren Elemente Lanthan bzw. Rhenium läßt diese Anordnung nicht mehr zu. Deshalb wurde eine neue Geometrie entwickelt und erprobt.

Grundlegende Idee dabei ist, die Orientierung des Ofens relativ zum Oktaeder um 90° zu drehen. Dadurch verläuft der Synchrotronstrahl nunmehr längs der Ofenachse, ohne den Ofen penetrieren zu müssen. Diese Anordnung wird als „fine-to-fine“ Geometrie bezeichnet, wobei der Ofenquerschnitt nicht mehr auf einer Dreiecksfacette des Oktaeders liegt, sondern durch die Oktaederkanten geführt wird.

Die große Schwierigkeit bei dieser Anordnung besteht darin, daß der durch die Bohrung und durch die verschiedenen eingebrachten Materialien geschwächte Oktaeder nicht mehr durch eine Dreiecksfläche stabilisiert wird, sondern die Ofenachse „offen“ zwischen dem Spalt der Hartmetallwürfel liegt und nur durch das Pyrophyllit als Dichtungsmaterial gestützt wird. Diese Anordnung birgt die Gefahr, daß unter den sehr großen Kräften bei hohen Drücken Material längs der Ofenachse extrudiert, was zu einem Kollaps des Experiments führen würde. Ebenso besteht das Problem des Verschließens der Ofenöffnung und damit zu einer zu hohen Absorption bei den *in situ* Messungen.

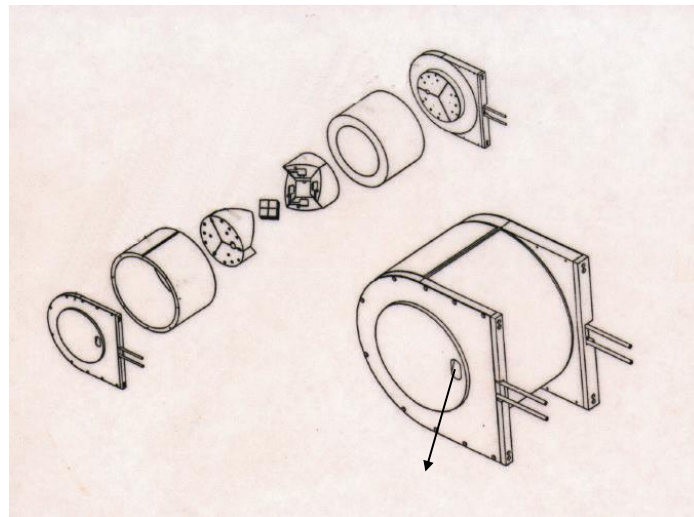


Abbildung 24: Walker-Modul für *in situ* Hochdruckexperimente. Der Pfeil deutet die Richtung des Synchrotronstrahls an.

Um die beschriebenen Schwierigkeiten in den Griff zu bekommen, wurden Vorexperimente offline durchgeführt. Dabei ging es darum, das Setup und die Materialien so anzupassen, daß Experimente in der fine-to-fine Geometrie möglich sind. Unter anderem wurde mit verschiedenen Ofenmaterialien experimentiert, um ein optimales Material zu finden.

Als geeignetes Ofenmaterial wurde Lanthanchromit eingesetzt. Die Widerstandscharakteristik dieses Halbleitermaterials ist druck- und temperaturabhängig. Die Absorption des Ofens ist aber aufgrund des hohen Atomgewichts von Lanthan zu groß, als das der Ofen durchstrahlt werden kann. Als Nachteil erweist sich, daß bei der neuen „fine-to-fine“ Geometrie das Lanthanchromit in direktem Kontakt zum Wolframcarbid der Würfel steht. An der Kontaktfläche kommt es offenbar zur Reaktion zwischen den Materialien, die den Übergangswiderstand erhöht und damit eine Aufheizung der Dreiecksfläche des Hartmetall-Würfels bewirkt. Das Aufheizen der Würfel führt zu Gefügespannung in dem Material und häufig zum Bruch der Würfel.

Um Lanthanchromit als Ofenmaterial für *in situ* Experimente verwenden zu können, mußten die Abmessungen und Wandstärken des Lanthanchromit-Ofens optimiert werden. Der Ofen darf nicht zu dickwandig sein, da sich das relativ wenig dichte Lanthanchromit in die Ofenöffnung schieben würde und ihn somit verschließt. Wird der Ofen aber zu dünnwandig ausgelegt, wirkt sich dieses negativ auf das Widerstandsverhalten und damit auf die Heizcharakteristik aus. Wir haben eine optimale Wandstärke von 0,2 mm für Lanthanchromit ermittelt.

Anfänglich bestand das größte Problem in der Kontaktierung des Ofens zu den Dreiecksflächen der Hartmetallwürfel. Zunächst wurde versucht, durch Stahlringe einen guten elektrischen Übergang herzustellen. Die kleinen Stahlringe ließen sich aber nicht fixieren und haben sich beim Komprimieren immer ungünstig verschoben. Ein anderer Lösungsansatz war, die Kontaktierung durch Platinlaschen sicherzustellen. Die Fertigung und das Einsetzen gestalteten sich als sehr aufwendig. Bei der letztlich verwendeten Methode wird ein zylindrischer Ofen mit entsprechender Länge der Ofenachse hergestellt und in das Oktaeder eingebracht. Der Ofen muß fest und nicht verschiebbar im Oktaeder sitzen. Anschließend werden die zylindrischen Enden des Ofens mittels einer Feile optimal an die Kontur des Oktaeders angepaßt. Dadurch bekommen die beiden auf die Oktaederfläche drückenden Hartmetallwürfel ausreichend elektrischen Kontakt, um den Ofen zu heizen zu können.

Für den niedrigen Druckbereich unterhalb des Diamantstabilitätsfelds stellt sich Graphit als ideales Ofenmaterial für *in situ* Hochdruckexperimente heraus. Graphit weist eine gute Heizcharakteristik auf. Die Absorption der Synchrotron-Strahlung ist nur gering und die Eigenreflexion beim Kohlenstoff ist für das Spektrum wenig störend. In dem messbaren Beugungsbereich zeigt Graphit nur einen scharfen (001)-Peak, der das Beugungsspektrum nicht beeinträchtigt.

Weitere Experimente wurde mit FeCr-Folie als Ofenmaterial unternommen. Für die 8 mm Ceramcast-Oktaeder wurde eine 0,005 mm dicke FeCr-Metallfolie als Ofen verwendet. Trotz der hohen Absorption des Ofens konnten bei niedrigen Drücken gute Spektren aufgenommen werden. Bei höheren Drücken wurde die Qualität der Spektren zu schlecht, um eine Auswertung durchführen zu können.

Um die Vorteile eines Metallfolienofens auch für den höheren Druckbereich nutzen zu können, wurden Experimente mit Rhenium als Ofenmaterial unternommen. Die physikalischen Eigenschaften sind sehr gut geeignet, da das Widerstandsverhalten ähnlich dem von Graphit ist. Die Probe kann ohne zusätzliche Isolationsschicht in den Ofen eingebracht werden. Damit steht auch für den hohen Druckbereich ein relativ großer Probenquerschnitt zur Verfügung, was sich positiv auf die Qualität der Spektren auswirkt.

In die Anpassung des Thermoelements für die *in situ* Hochdruckexperimente wurde viel Engagement investiert. Die neue fine-to-fine Geometrie führt dazu, daß nicht mehr nur zwei diagonal gegenüberliegende Würfel stromführend sind, sondern daß in dieser Anordnung nun vier Würfel elektrisch leitend sind. Dies stellt besondere Anforderungen an die Verlegung und Isolation des Thermoelements, da es an verschiedenen Stellen der Kurzschlussgefahr ausgesetzt ist. Das Thermoelement wird quer zur Ofenachse durch den Ofen geführt. Erste Experimente zeigten, daß es sehr ungünstig ist, das Thermoelement durch das Zentrum des Ofens zu führen. Zwar wird dieses von den experimentellen Bedingungen gewünscht, da sich im Zentrum der „Hotspot“ befindet und man diese Temperatur bestimmen möchte. Es hat sich aber gezeigt, daß bei zentrischer Einbringung des Thermoelements der Probenbereich vor dem Thermoelement im „Röntgenshatten“ liegt und dieser Bereich von dem Edelmetall des Thermoelements aufgrund der Größe des Thermoelement-Knotens absorbiert wird und daher nicht gemessen werden kann. Aus dieser Erkenntnis wurde dazu übergegangen, das Thermoelement leicht „off-center“ durch den Ofen zu führen und den Thermoelement-Knoten in den oberen Ofenbereich zu legen, um so entlang der gesamte Ofenlängsachse Messungen durchführen zu können.

Die Orientierung der Einzelteile beim Zusammenbau eines Experiments bedarf einer guten räumlichen Vorstellung, da bereits während des Zusammenbaus zu beachten ist, wie die Ofenachse und die Position des Thermoelements im späteren Experiment zu liegen kommen. Zur Erleichterung wurde ein Modell gebaut, um die Bohrungen für das Thermoelement richtig zu setzen und die entsprechenden Orientierungen beim Zusammenbau zu markieren.

Auf die Verwendung von Kapselmaterial wurde im ersten experimentellen Stadium verzichtet, um nicht durch das Kapselmaterial eine Absorption zu bekommen, dafür aber die maximale Intensität bei den *in situ* Messungen zur Verfügung zu haben. Es konnte davon ausgegangen werden, daß bei den experimentellen Bedingungen keine Reaktionen zwischen der Calciumsilikatprobe und den umgebenden Materialien stattfindet. Wichtig hingegen war es zu berücksichtigen, daß keine Materialien verwendet werden, die das Experiment beeinflussen bzw. die Messungen beeinträchtigen. Als die grundlegenden apparativen Schwierigkeiten gelöst waren, wurden auch Experimente mit Kapseln durchgeführt.

Die Reaktionskinetik der Umwandlungen der Calciumsilikaten erwiesen sich bei den ersten Experimenten als sehr träge. Um die Reaktionen zu beschleunigen, wurde der Probe Wasser zugegeben. Dazu war die Verwendung einer Kapsel notwendig. Im Hinblick auf die Absorptionsverhältnisse bei den *in situ* Messungen kann jedoch keine konventionelle Platinkapsel verwendet werden. Eine aus zwei Metallen kombinierte Kapsel erfüllt hingegen die gestellten Anforderungen. Für die Experimente mit Fluid wird eine kombinierte Platin/Titan-Kapsel verwendet. Sie besteht aus einem Platinrohr, an deren Enden zwei zu einem Deckel geformte Titanbleche eingesetzt werden. Die Kapsel wird durch Kaltverschweissen verschlossen. Bei der Komprimierung des Oktaeders wird die Kapsel dann durch Druckverschweissung abgedichtet.

Die Dichtheit der Kapsel wurde durch Wiegen vor und nach dem Experiment überprüft.

Bei dieser Art von Kapsel liegt das stark absorbierende Platin längs der Ofenachse und wird nicht vom Synchrotronstrahl durchdrungen; nur die weniger stark absorbierenden Titandeckel werden durchstrahlt und ermöglichen eine Messung der eingekapselten Probe.

Bei den Experimenten mit Kapseln ist die beschriebene Anordnung des Thermoelements nicht mehr möglich, da die Kapsel nicht von dem Thermoelement durchdrungen werden soll. Deshalb wird das Thermoelement als „virtual junction“ ausgelegt. Dabei werden die Enden des Thermoelements bis an die Kapsel herangeführt. Die abgegebene Thermospannung entsteht nun über den Kontakt des einen Endes des Thermoelementdrahtes mit der Platinkapseln und dem Ende des anderen Thermoelementdrahtes. Wenn der Durchmesser der Kapsel sehr klein ist und an beiden Kontaktstellen die gleiche Temperatur angenommen werden kann, ist diese Art der Überbrückung des Thermoelements möglich. Vorteilhaft ist die gute thermische Leitfähigkeit der Kapsel, die zu einer homogenen Temperaturverteilung im Bereich der Kapsel führt. Die nach dieser Methode gemessenen Temperaturen während des Experiments wurden mit den elektrischen Werten vorangegangener Experimente verglichen, wobei sich zeigte, daß die Werte mit den Temperaturen der unterschiedlichen Meßmethoden übereinstimmen.

20. Druckverteilung in einem Multi-Anvil-Experiment

Bei den *in situ* Hochdruck-Experimenten wird der Druck über einen internen Standard ermittelt. Auf diese Weise ist es möglich in jedem Stadium des Experiments den Druck zu bestimmen. Aufgrund der örtlichen Auflösung bei den Synchrotron-Experimenten kann darüber hinaus die Druckverteilung über den inneren Druckaufbau untersucht werden. Idealerweise sollte eine homogene Druckverteilung über das gesamte Druckmedium bestehen. Nur dann liegt eine isostatische Druckverteilung vor. Um die Druckverteilung entlang der Ofenachse von der neu eingeführten Hochdruck-Zelle zu bestimmen, wurde ein Experiment mit NaCl als interner Druckstandard durchgeführt. Das Experiment wurde so aufgebaut, daß bei der fine-to-fine Geometrie der Ofen über die gesamte Länge mit NaCl gefüllt wurde. Die Zelle wurde dann geladen und mit einer Last von 2500 kN ($\hat{=}$ 70 kbar) komprimiert. Für die Druckmessung wurde der Focus des Synchrotronstrahls in die Mitte des Ofens positioniert und durch Verfahren der Presse relativ zum Strahl der innere Ofenbereich abgefahren. Über die gesamte Länge des Druckaufbaus wurden energiedispersive Spektren aufgenommen, aus denen für jede Position der Druck ermittelt wurde.

Das Experiment zeigt, daß der Druck über die gesamte Ofenlänge konstant ist und erst an den Randbereichen rapide abfällt (Abbildung 25). Damit wurde die gleichmäßige Druckverteilung im MgO-Oktaeder demonstriert und es kann von einer isostatischen Druckverteilung im Probenbereich bei den beschriebenen Multi-Anvil-Experimenten ausgegangen werden.

Für dieses Experiment wurde wohlbewußt NaCl als Druckstandard ausgewählt, da die Zustandsgleichung als sehr gut ermittelt und damit NaCl als international akzeptierter Druckstandard gilt (*Birch* 1986). Vorteilhaft für die durchzuführenden Experimente erweist sich, MgO als Druckstandard zu verwenden (*Richet et al.* 1989). Auf diese Weise kann der MgO-Oktaeder selbst als Druckstandard verwendet werden. Zur Überprüfung wurde in einem anderen Experiment reines MgO im Innern des Ofens als Standard mit den MgO-Peaks des Oktaeders verglichen. Im Rahmen des Fehlers wurde an beiden Stellen der gleiche Druck bestimmt.

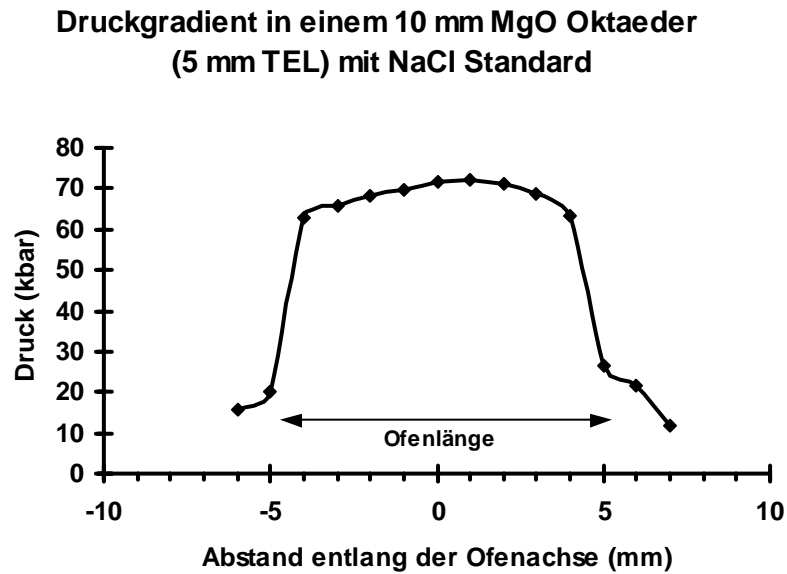


Abbildung 25: *Druckverteilung in einem 10/5 Multi-Anvil-Experiment entlang der Ofenachse bei einer fine-to-fine Geometrie.*

Für die anstehenden Versuchsreihen sollten Druckentlastungsexperimente durchgeführt werden. Dabei zeigt sich die Verwendung eines internen Druckstandards als notwendig, da der Druckverlauf eine große Hysterese aufzeigt. Einen beispielhaften Druckverlauf zeigt Abbildung 26. Im unteren Druckbereich nimmt der interne Probendruck linear mit der Last zu, der ermittelte Druck der beiden MgO-Peaks zeigt gleiche Werte an. Ab etwa 30 kbar driften die Peaklagen des MgO unterschiedlich stark, was auf innere Spannungen im Kristall hindeutet. Dadurch weichen die gemessenen Drücke relativ stark voneinander ab. Bei einer Last von 1250 kN (~ 80 kbar) wurde deshalb der Aufbau auf 400 °C geheizt, damit sich die Materialien relaxieren und interne Spannungen abgebaut werden. Im Druckverlauf erkennt man eine Annäherung der beiden Druckwerte aufgrund der Annäherung der beiden MgO-Peaks. Bis etwa 100 kbar ist der Druckverlauf annähernd linear und geht dann in einen gekrümmten Verlauf über. Die Krümmung nimmt mit stärkerer Last weiter zu, bis sie in einen waagerechten Verlauf übergeht. Eine weitere Erhöhung der Presskraft führt dann nicht mehr zu einem Anstieg des Probendrucks, sondern die Kraft wirkt nur noch auf die Dichtungen.

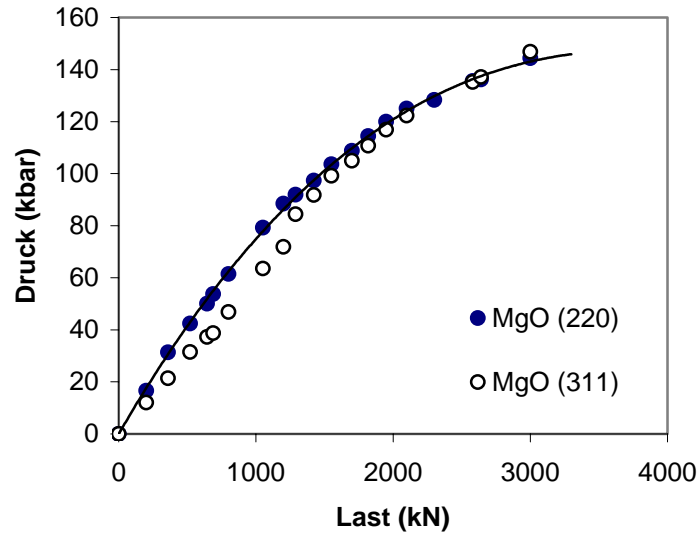


Abbildung 26: Komprimierungskurve eines 10/5 MgO Aufbaus

Bei der Druckentlastung bleibt der Probedruck trotz abnehmender Last zunächst nahezu konstant. Die Verringerung des Probedrucks beginnt erst bei einer relativ geringen Last. Abbildung 27 zeigt beispielhaft eine solche Druckentlastungskurve. Die Komprimierungskurve und Entlastungskurve sind nicht deckungsgleich. Dies bedeutet, daß bei Entlastungsexperimenten nicht die umgekehrte Komprimierungskurve für die Druckabschätzung herangezogen werden kann, sondern eine Entlastungskurve über den Druckstandard ermittelt werden muß.

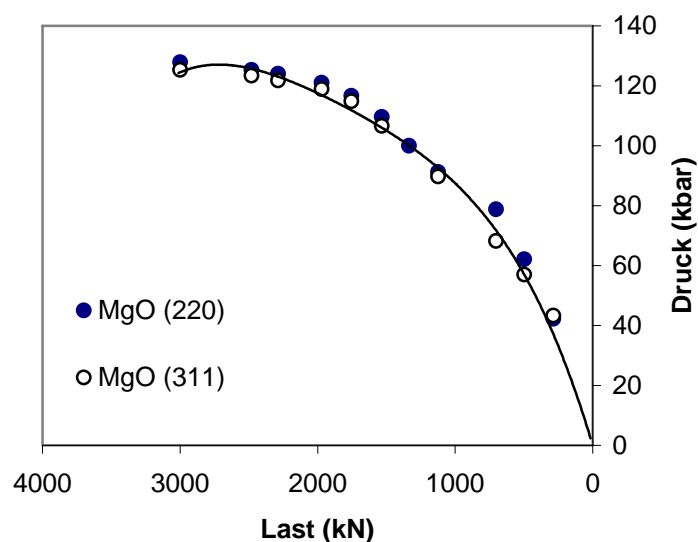


Abbildung 27: Druckentlastungskurve eines 10/5 MgO Aufbaus

21. Reaktionskinetik der Ca-Silikate bei Druckentlastung

Bei den Ca-Silikateinschlüssen in Diamanten werden unvollständige Umwandlungsreaktionen der Hochdruckphasen beschrieben (Joswig et al., 1999). Als mögliche Erklärung hierfür können entweder sehr rasche Aufstiegsgeschwindigkeiten der Diamanten oder langsame Reaktionszeiten für die Umwandlungen angenommen werden. Um eine Aussage zu den Umwandlungsreaktionen und möglicherweise zu den Aufstiegsraten von Diamanten aus dem Unteren Erdmantel treffen zu können, werden isotherme Druckentlastungsexperimente bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt.

Die Anfangsbedingungen der Experimente werden so gewählt, daß zunächst Ca-Perovskit synthetisiert wird. Dazu wird das amorphe CaSiO_3 -Startmaterial zunächst auf einen Druck im Perovskit-Stabilitätsfeld gebracht und anschließend die Probe auf die für das Experiment vorgesehene Temperatur geheizt. Die Kristallisation zu Ca-Perovskit tritt innerhalb weniger Minuten ein. Durch die Beobachtung des Beugungsspektrum läßt die sich Kristallisation sehr gut verfolgen. Dabei bereinigt sich das Beugungsbild bereits während des Heizvorgangs ab ca. 900 °C und beim Erreichen der Versuchstemperatur zeigt das Beugungsspektrum nur noch äquidistante kubische Peaks der Perovskitstruktur.

Anschließend wird der Versuchsdruck mit einer konstanten Rampe in das Larnit + Si-Titanit-Stabilitätsfeld erniedrigt. Der innere Probendruck bleibt über einen weiten Entlastungsbereich konstant. Erst bei einer relativ geringen Auflast der Presse fällt der Druck sehr rasch ab. Da die Phasen Larnit + Si-Titanit in einem nur sehr schmalen Druckbereich von 10 kbar stabil sind, ist es äußerst schwierig dieses Stabilitätsfeld bei dem rasch abfallenden Probendruck anzufahren. Als zusätzliche Schwierigkeit erweist sich der große Dichtesprung von der dichteren Ca-Perovskit-Phase zu den weniger dichten Larnit + Si-Titanit-Phasen. Beim Einsetzen der Dissoziationsreaktion kommt es zu einer Art Druckpufferung. Die Druckentlastung wird durch die große Volumendifferenz der einsetzenden Reaktion von Ca-Perovskit zu Larnit + Si-Titanit kompensiert.

Beim Einsetzen der Umwandlungsreaktion von Ca-Perovskit nach Larnit und Si-Titanit wird ein starker Intensitätsverlust der Peaks registriert und damit verbunden ein stark erhöhter amorpher Untergrund beobachtet. Diese Beobachtung wird auch von Wang et al. (1996) gemacht. Ihre Beobachtung stammt von Synchrotron Röntgendiffraktometrie Experimenten mit einer Cubic-Anvil, DIA-6 Typ Anlage.

Die Möglichkeit, daß sich die beiden Phasen Larnit und Si-Titanit nicht direkt aus dem Ca-Perovskit bilden, kann ausgeschlossen werden. Bei Mikrosondenanalysen an den Reaktionsprodukten konnte keine Zwischenphase nachgewiesen werden. Auch in den Beugungsdiagrammen ist kein Hinweis auf eine Zwischenphase zu finden. Alle Experimente, die im Larnit/Si-Titanit-Stabilitätsfeld durchgeführt werden, zeigen nur diese beiden Phasen als Reaktionsprodukt.

Von verschiedenen Arbeitsgruppen wird als besondere Eigenschaft von Ca-Perovskit beschrieben, daß die Phase nicht abschreckbar ist und eine Amorphisierung bei Druckentlastung stattfindet *Ringwood & Mayer (1971)*, *Tamai & Yagi (1989)*, *Kanzaki et al. (1991)*, *Wang & Weidner (1994, 1996)*. Dabei zeigt sich, daß die Perovskitstruktur nur bis Drücke oberhalb von 10 kbar stabil ist und die Phase bei geringeren Drücken amorphisiert.

Für eine Auswertung der Beugungsspektren und eine eindeutige Identifizierung der vorliegenden Hochdruckphasen ist die Qualität der Spektren nicht ausreichend. Hier stößt man an die Grenzen der Methode. Bei hochsymmetrischen einphasigen Strukturen läßt sich noch eine Zuordnung der Beugungspeaks vornehmen, bei linienreichen und mehrphasigen Proben hingegen ist die Auflösung der energiedispersiven Beugungsanalyse nicht mehr ausreichend. Aufgrund zahlreicher Peaküberlagerungen ist eine Zuordnung einzelner Peaks und deren Indizierung nicht mehr möglich.

Im gegenwärtigen Stadium, da die neuen Ca-Silikat-Hochdruckphasen, deren Struktur unter Hochdruck nicht bzw. nur unvollständig geklärt sind, ist eine *ab initio* Strukturbestimmung notwendig, die aber nur an phasenreinen, hochaufgelösten Spektren sinnvoll durchzuführen ist. Bei den koexistierenden Ca-Silikatphasen Larnit + Si-Titanit können von den gemessenen Spektren keine Peaks eindeutig einer Phase zugeordnet werden. Bei den Experimenten im Ca-Walstromit-Stabilitätsfeld sind die Beugungsspektren ebenfalls von geringer Qualität, so daß die Struktur der Hochdruckphase nicht bestimmt werden kann.

Schwierigkeiten bei der Identifizierung bereiten zusätzlich die Fremdpeaks von den Materialien des Hochdruckaufbaus. Die Fremdpeaks konnten zwar durch Reduzierung der unterschiedlichen Materialien entlang des Synchrotronstrahls und durch den Einsatz der Rhenium/Titan-Kapsel vermindert werden, die geringe Abmessung des Ofendurchmessers führten aber nach wie vor zu einer Anregung der umgebenden Materialien. Um diese Anregung einzuschränken, kann der Synchrotronstrahl aber nicht weiter diskriminiert werden, da dadurch auch die Intensität verringert werden würde.

Weitgehend ungeklärt und bislang nicht untersucht ist der Einfluß der energiereichen Synchrotronstrahlung auf die Reaktionskinetik von Hochdruckexperimenten. Bei Experimenten mit Natriumchlorid wurde eine intensive Färbung beobachtet, die auf eine strahlungsinduzierte Erzeugung von Fehlstellen zurückzuführen ist. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die Synchrotronstrahlung eine größere Fehlstellendichte im Kristall erzeugt und somit einen Einfluß auf ablaufende Reaktionen haben kann.

Nach wie vor bereitet die geringe Intensitätsausbeute bei den *in situ* Experimenten sehr große Probleme. Gerade bei den Phasenumwandlungen mit großen Dichteunterschieden kommt es zur starken Komprimierung der Probe und damit zur Verringerung des messbaren Spalts. Bei einigen Experimenten wurde der für den Synchrotronstrahl durchdringbare Spalt mit 0,8 mm ermittelt. Um einen größeren Spalt zwischen den Hartmetall-Würfeln zu bekommen, können zum Einen Pyrophyllit-Dichtungen aus natürlichem Material eingesetzt werden. Diese sind

beim Komprimieren stabiler. Zum Anderen könnte eine stärkere Dichtung dafür sorgen, daß sich die Würfel nicht soweit nähern. Für die Experimente wurden Dichtungen von 2,5 mm Stärke verwendet; 2,75 mm starke Dichtungen würden hier einen Zugewinn an Strahlungsintensität bedeuten.

Aufgrund der komplexen Beugungsspektren und der geringen Intensität wurde angeregt, ein hochauflösendes Detektorsystem mit „Imaging plate“ zu installieren. Ein solches Detektorsystem verbessert die Auflösung um mindestens den Faktor 10 gegenüber eines herkömmlichen Germanium-Detektors. Ein solches hochauflösendes Detektorsystem steht inzwischen auch zur Verfügung, es konnten an den Calciumsilikaten aber keine Untersuchungen mehr vorgenommen werden.

Der grundsätzliche Nachteil, den die energiedispersive Analyseverfahren gegenüber einer winkeldispersiven Messung mit sich bringt, kann nicht überwunden werden, da man bei dem experimentellen Verfahren darauf angewiesen ist, Messungen unter einem kleinen und konstanten Einfallswinkel der Primärstrahlung durchzuführen. Aus diesem Grund eignet sich die entwickelte Methode nicht für die Untersuchung von komplexen und unbekanntem Strukturen, ebenso wie sie bei der Untersuchung von mehrphasigen Systemen Grenzen hat.

Für die Reaktionskinetik der Ca-Silikate ist nur eine grobe Abschätzung möglich. Die Beobachtungen der Umwandlungsgeschwindigkeit von Ca-Perovskit zu den Phasen Larnit und Si-Titanit zeigen bei Temperaturen zwischen 1000 - 1400°C eine langsame Reaktion, wobei die ersten Fremdpeaks nach 30 Minuten in dem Perovskit-Spektrum beobachtet werden. Bei noch geringeren Temperaturen von 800°C wird auch nach mehreren Stunden keine Umsetzung beobachtet.

Die Umwandlungsreaktionen von Larnit und Si-Titanit zu Ca-Walstromit ist nur äußerst schwierig zu verfolgen, da das Beugungsspektrum des linienreichen Zweiphasengemisches zu dem ebenfalls sehr linienreichen Spektrum von Ca-Walstromit zahlreiche Überlagerungen aufweist und eine Zuordnung erschwert. Allgemein scheint aber diese Reaktion bei gleichen Temperaturen langsamer abzulaufen als die Dissoziation von Ca-Perovskite.

Für die natürlichen Ca-Silikateinschlüsse in Diamanten bedeutet diese Beobachtung, daß eine rasche Aufstiegs geschwindigkeit -bei sehr hohen Temperaturen- der Diamanten angenommen werden kann, da die Umwandlung zu den Niederdruckphasen innerhalb von Stunden stattfindet. Eine Verzögerung der Reaktionsraten kann durch die Druckhaltung des Diamanten als Wirtkristall auf den Einschluß bewirkt werden. Dies bedeutet, daß der Diamant, obwohl er bereits in eine geringere Erdtiefe transportiert wurde, einen erhöhten Innendruck auf den Einschluß wirken läßt.

Ein Einschluß in einem Diamant zeigt einen Reaktionssaum von Ca-Walstromit zwischen Larnit auf der einen Seite und Si-Titanit auf der gegenüberliegenden Seite (Abbildung 28). Die These einer sehr raschen Aufstiegsrate von Diamanten aus einer Tiefe nahe des Phasenübergangs Larnit/Si-Titanit zu Ca-Walstromit (ca. 90 kbar) aufgrund der unvollständig abgelaufenen Reaktion wird durch die Beobachtungen in den durchgeführten *in situ* Experimenten bekräftigt.

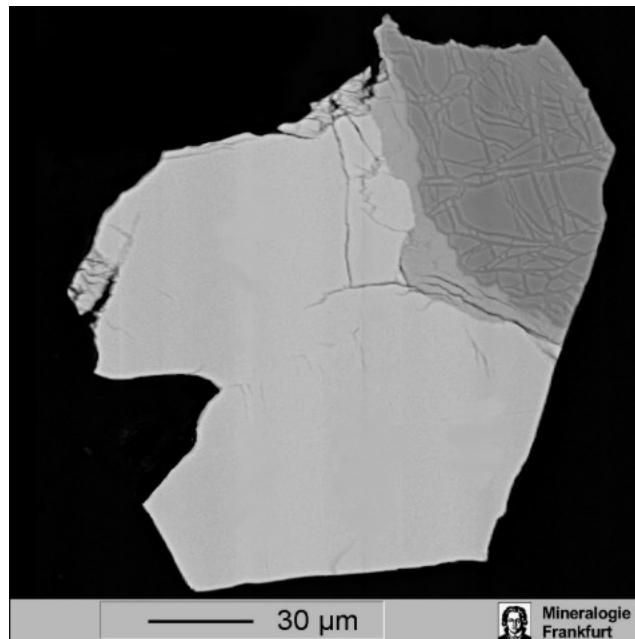


Abbildung 28: *Ca-Silikateinschluß in einem Diamanten. In hellem grau Larnit, dunkelgrau Si-Titanit, zwischen beiden Phasen ein Reaktionssaum von CaSiO_3 , vermutlich Ca-Walstromitstruktur.*

22. Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Silikaten

Untersuchungen an natürlichen Ca-Silikateinschlüssen in Diamanten zeigen signifikante Gehalte an Kalium und Phosphor als Spurenelemente. Darüber hinaus wurden deutlich unterschiedliche Konzentrationen dieser Elemente in den unterschiedlichen Ca-Silikatphasen festgestellt. Ca-Silikate als Einschlüsse in Diamanten sind extrem selten. Daher liegen nur wenige Daten von natürlichen Proben vor (*Harte et al. 1994, Joswig et al. 1999, Shim et al. 2000, Stachel et al. 2000, Wang et al. 2000*). Um Aussagen über die maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor und deren Verteilung in den unterschiedlichen Phasen machen zu können, bieten sich Untersuchungen an experimentellen Proben an. Zwar werden für die Experimente vereinfachte Modellsysteme verwendet, für viele Fragestellungen sind diese aber geeignet und tragen dazu bei, ein besseres Verständnis von den Bedingungen der Diamantentstehung zu bekommen. Zur Klärung der maximalen Löslichkeit von Kalium und Phosphor und den möglichen Einbaumechanismen wurden Hochdruck-Hochtemperatur-Experimente in einem Druckbereich von 20 bis 130 kbar und bei georelevanten Temperaturen von 1200 bis 1400°C durchgeführt (s. Abbildung 29).

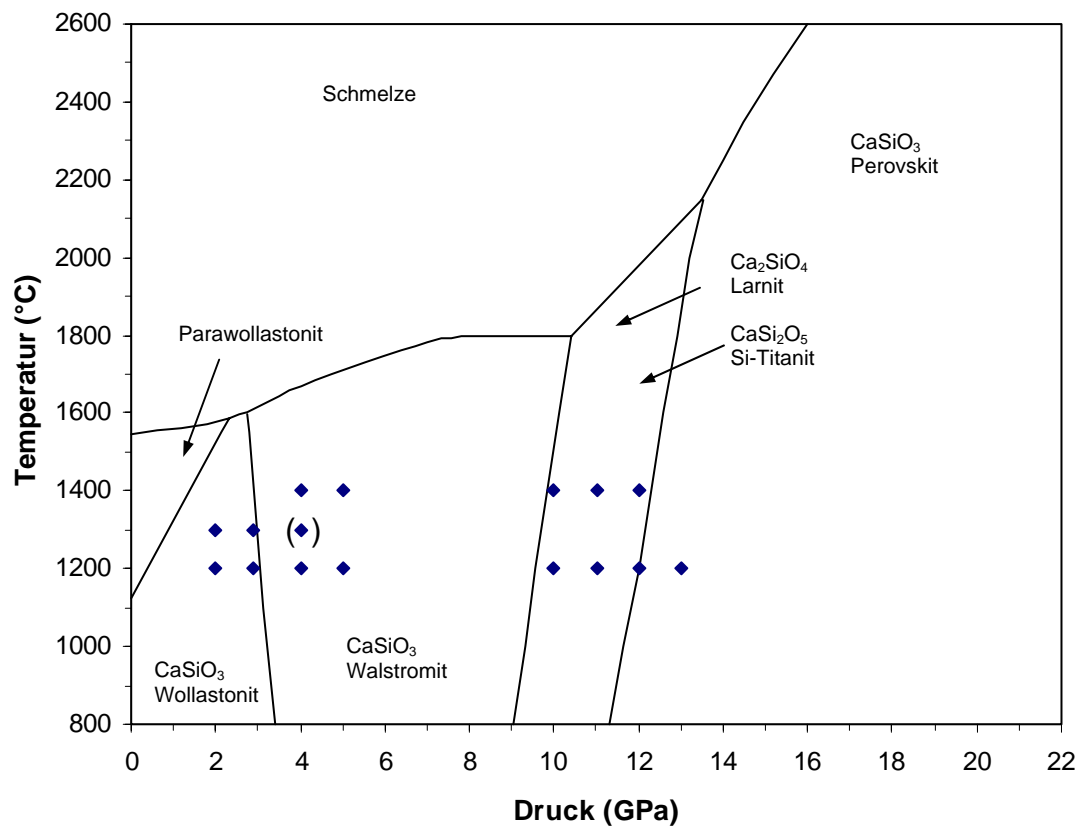


Abbildung 29: Aufteilung der experimentellen Bedingungen über den Druck- und Temperaturbereich.

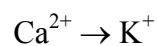
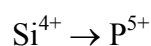
Tabelle 13: Experimentelle Bedingungen der Hochdruckversuche und beobachtete Reaktionsphasen.

Experiment	Druck (kbar)	Temperatur (°C)	Dauer (h)	Phasen
304	20	1200	97	Wol., Phos.,Liq.
305	20	1300	72	Wol., Phos.,Liq.
303	29	1200	90	Wol.,Phos.,Liq.
302	29	1300	96	Wol., Phos.,Liq.
1265	40	1200	120	CaWal., Phos.,Liq.
1264 ^{a)}	40	1300	91	reiner Ca-Wal.,Liq.
1266	40	1400	65	CaWal., Phos.,Liq.
1241	50	1200	96	CaWal., Phos.,Liq.
1242	50	1400	95	CaWal., Phos.,Liq.
M38	100	1200	69	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M39	100	1400	116	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M28	110	1200	86	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M27	110	1400	87	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M36	120	1200	66	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M37	120	1400	50	Lar.,SiTit.,Phos.,Liq.
M31	130	1200	110	CaPv., SiTit. Phos.,Liq.

^{a)} Experiment ohne Kalium und Phosphordotierung

Wol: Wollastonit, Phos.: Phosphatphase, Liq.: Schmelze, CaWal.: Ca-Walstromit, Lar.: Larnit, SiTit.: Si-Titanit, CaPv.: Ca-Perovskit.

Der Einbau von Kalium und Phosphor in Ca-Silikaten ist offenbar miteinander gekoppelt. Die Untersuchungen an natürlichen Proben zeigen, daß die beiden Elemente in einem stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 in Ca-Silikaten eingebaut werden. Dieses entspricht einer Löslichkeit als KPO_3 -Komponente in $CaSiO_3$. Als mögliche Austauschreaktion wird der Ersatz von Silicium gegen Phosphor angenommen. Für den notwendigen Ladungsausgleich wird im Zuge dessen Calcium durch Kalium ersetzt. Eine solche gekoppelte Austauschreaktion wird als heterovalente Substitution bezeichnet.



Das mit Kalium und Phosphor dotierte $CaSiO_3$ Startmaterial wird für die Experimente in Platinkapseln eingeschweißt. Die Versuchsdauer beträgt maximal drei Tage. Damit ist eine ausreichende Kristallisationszeit gewährleistet und im System kann sich Gleichgewicht einstellen. Nach einem erfolgreich durchgeführten Experiment wird die Platinkapsel geborgen. Bei den größeren Kapseln der Piston- und Beltexperimente wird die Kapsel geöffnet und das Platin zum Recycling entfernt. Für die Untersuchung mittels Mikrosonde wird dann eine Probenhälfte in Epoxydharz eingebettet und poliert. Bei den Multi-Anvil-Experimenten wird die Platinkapsel bis zur Probenoberfläche angeschliffen und dann die gesamte Kapsel in Epoxydharz eingebettet und poliert.

22.1. Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit

Wollastonit wurde bislang nicht als Einschluss in Diamanten beschrieben und hat daher keine unmittelbare Bedeutung für die Entstehungsbedingung und den Aufstiegsfad von Diamanten. Die Untersuchung der Verteilung und Löslichkeit von Spurenelementen in diesem Ca-Silikat sind jedoch für die Systematik und zur Klärung von möglichen Einbaumechanismen für die Austauschreaktion von Interesse.

Für die Bestimmung der maximalen Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit wurden Pistonzylinder-Experimente bei Drücken von 20 bzw. 29 kbar und Temperaturen von 1200 und 1300°C durchgeführt. Die Versuchsdauer für die Experimente betrug zwischen 72 und 97 Stunden (s. Tabelle 13). Für diese Versuchsdauern ist die maximale Temperatur für Pistonzylinder-Experimente auf 1300°C beschränkt, da es bei dem verwendeten Hochdruckaufbau bei höheren Temperaturen zu einer Reaktion zwischen Korund (Ummantelung des Thermoelements) und Calciumfluorid kommt. Die Reaktionsprodukte wurden anschließend mit der Mikrosonde analysiert.

Die Wollastonitkristalle sind gut kristallisiert und haben eine Größe von bis zu 50 µm. Die Kristalle sind teilweise miteinander verwachsen und größtenteils von Schmelze umgeben (s. Abbildung 30). In der Zusammensetzung zeigen sich individuelle Wollastonitkristalle als homogen, es wurden keine Kern-Rand-Konzentrationsgefälle festgestellt. Die gebildeten Phasen sind regellos über die Kapsel verteilt, sodaß von einer gleichmäßigen Temperaturverteilung in der Kapsel ausgegangen werden kann. Bei den unterschiedlichen Versuchsbedingungen variiert der Schmelzanteil. Eine Abschätzung des modalen Schmelzanteils ist nur schwierig möglich. Die Schmelze ist ebenfalls homogen in der Zusammensetzung und zeigt keine typischen Quenchstrukturen. Regellos in der Schmelze eingebettet sind langgestreckte Einschlüsse der Phosphatphase. In der Längsrichtung sind sie prismatisch, nadelig ausgebildet in den Kopfschnitten zeigen sie eine regelmäßige, sechseckige Ausbildung. Die Phosphatkristalle sind kaum größer als 10 µm. Abbildung 30 zeigt ein Elektronenbild eines Experiments bei 20 kbar und 1200°C.

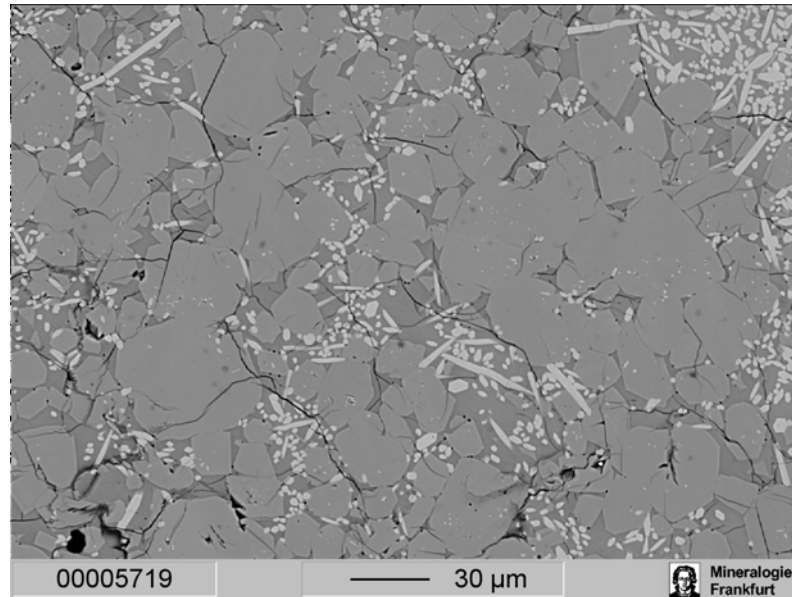


Abbildung 30: *Compo-Bild eines Piston-Experiments von Wollastonit bei 20 kbar 1200°C. Bei den großen grauen Kristallen handelt es sich um Wollastonit, die hellen gestreckten Kristalle mit sechseckigen Kopfschnitten sind die Phosphatphase. Die Kristalle sind eingebettet in Schmelze (dunkelgraue Bereiche).*

Die Nachweisgrenze der Elektronenstrahlmikrosonde für Kalium und Phosphor liegt bei den gewählten Analysebedingungen bei etwa 0,01 Gew.-% K_2O , bzw. 0,02 Gew.-% P_2O_5 . Abbildung 31 und Abbildung 32 zeigen, daß die Phosphorgehalte in Wollastonit bei den 20 kbar Experimenten meist unterhalb der Nachweisgrenze liegen, bei den 29 kbar Experimenten hingegen weist Wollastonit deutlich höhere Gehalte auf. Außerdem findet man bei den 1200°C Experimenten eine deutliche Streuung zu hohen Kalium- und Phosphorgehalten. Als Ursache für die starke Streuung wird eine rasche Nukleation des Startmaterials zu Beginn der Experimente angenommen, bei der unter Umständen höhere Gehalte an Kalium und Phosphor nukleiert werden und sich erst im Verlauf der Experimente der Gleichgewichtszustand annähert. Auch eine Beeinflussung der Analysen durch benachbarte Phosphatphasen oder Schmelze kann nicht ausgeschlossen werden. Die Werte mit vereinzelt hohen Kalium- und Phosphorgehalten wurden für die Auswertung nicht weiter beachtet. Ebenso wurden die Analysen verworfen, bei denen eines der beiden Elemente Kalium oder Phosphor unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Aufgrund der Streuung vereinzelter Meßwerte zu hohen Kalium- und Phosphorgehalten wurde für die statistische Auswertung der Median der Analysen verwendet. In den Abbildung 31 und Abbildung 32 sind die Analysen eingekreist, von denen angenommen wird, daß sie am besten dem Gleichgewichtseinbau entsprechen. Die berechneten Medianwerte liegen innerhalb dieser Ovale. Die im folgenden angegebenen Standardabweichungen sind δ -Werte des Medianwertes.

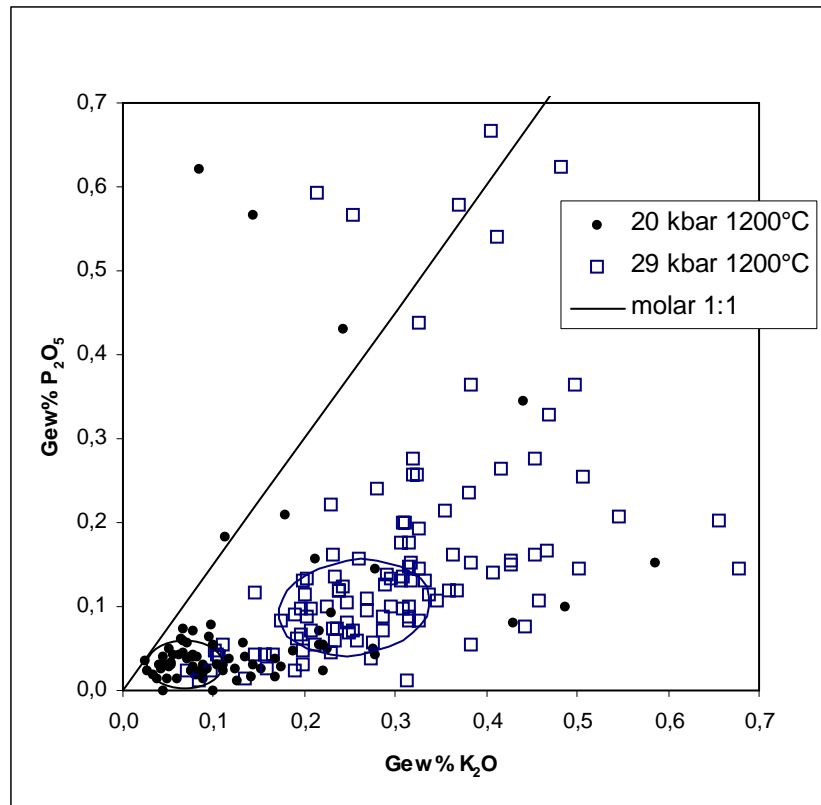


Abbildung 31: Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit bei 1200°C.

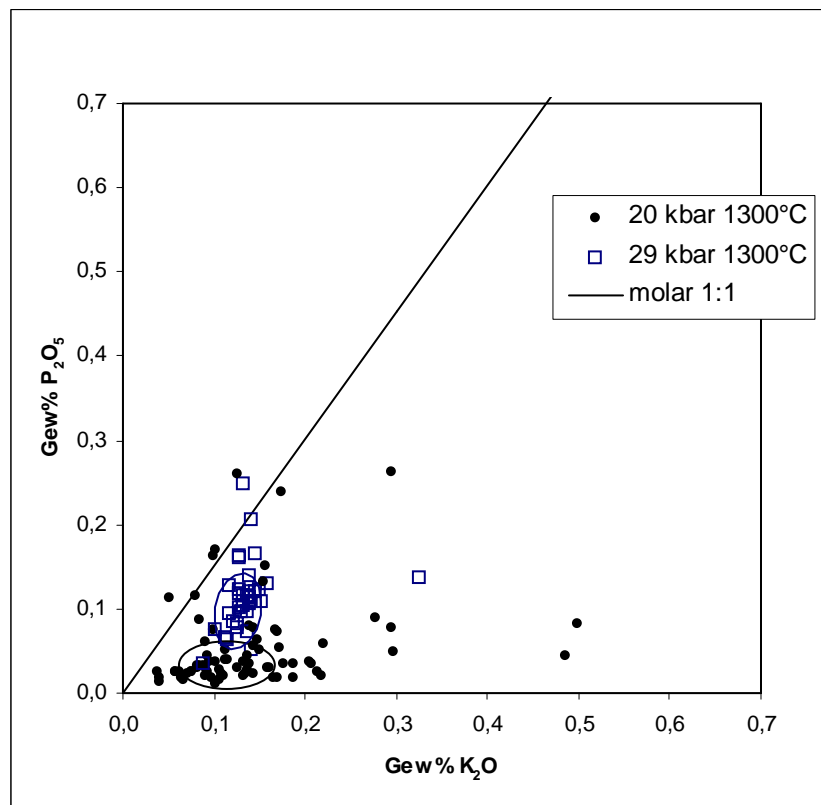


Abbildung 32: Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit bei 1300°C.

In den 1200°C-Experimenten ist die Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit bei 20 kbar deutlich niedriger als bei 29 kbar. Bei 20 kbar ergibt sich eine Löslichkeit von $0,06 \pm 0,003$ Gew.-% K_2O und $0,03 \pm 0,01$ Gew.-% P_2O_5 . Bei 29 kbar hingegen liegt die Akkumulation bei $0,24 \pm 0,06$ Gew.-% K_2O und $0,10 \pm 0,05$ Gew.-% P_2O_5 (s. Abbildung 31).

Bei den 1300°C-Experimenten wird eine ähnliche Verteilung festgestellt. Die Streuung der Meßwerte ist geringer als bei den 1200°C Experimenten. Bei den 20 kbar Experimenten akkumulieren die Meßwerte um $0,09 \pm 0,05$ Gew.-% Kalium und $0,03 \pm 0,01$ Gew.-% Phosphor. Bei den 29 kbar-Experimenten liegen die Mittelwerte bei $0,13 \pm 0,02$ Gew.-% Kalium und $0,11 \pm 0,03$ Gew.-% Phosphor (s. Abbildung 32).

Tabelle 14: Chemische Zusammensetzung von Wollastonit.

Experiment Bedingungen (kbar/°C)	304 20/1200	305 20/1300	303 29/1200	302 29/1300
SiO ₂	50,37	50,84	50,88	50,90
CaO	48,36	48,47	48,28	48,15
K ₂ O	0,06	0,09	0,24	0,13
P ₂ O ₅	0,03	0,03	0,10	0,11
Summe	98,90	99,43	99,44	99,25

Die Löslichkeitswerte sind in Tabelle 14 nochmals zusammengefaßt. Obwohl in allen Experimenten eine Phosphatphase koexistiert, kann nur von einer angenäherten maximalen Löslichkeit gesprochen werden, da der Modalanteil der koexistierenden Schmelze diese Werte modifiziert.

Zur Überprüfung der Güte der Analysen und zur Klärung, ob ein gekoppelter Einbaumechanismus der Spurenelemente vorliegt, wurde in Abbildung 33 die Calcium- plus Kaliumgehalte gegen die Silicium- plus Phosphorgehalte aufgetragen. In der Summe sollte sich bei einer gekoppelten Substitution für Ca+K und Si+P jeweils 1 ergeben (bei einer Normierung auf drei Sauerstoffatome). Wie jedoch aus Abbildung 31 und Abbildung 32 ersichtlich ist, wird etwa doppelt so viel Kalium wie Phosphor eingebaut.

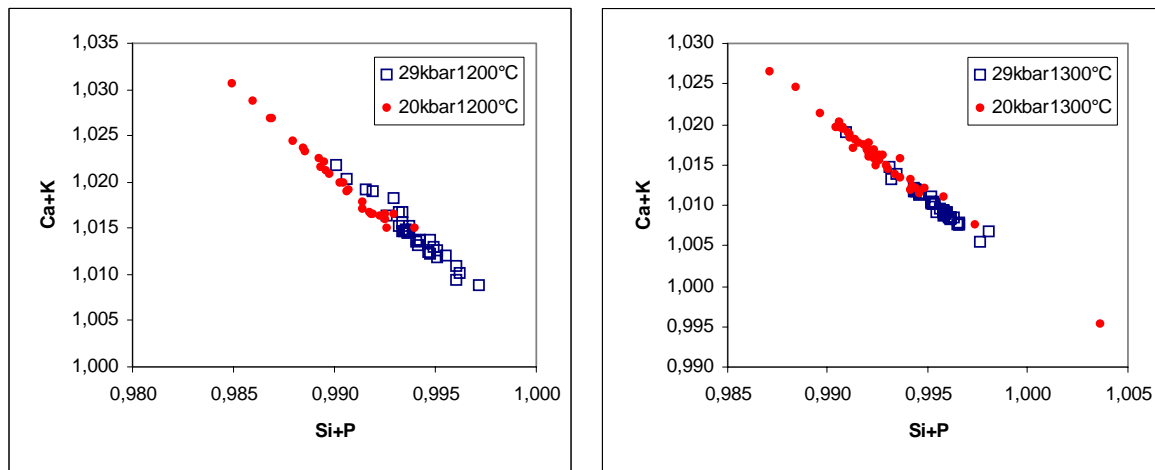


Abbildung 33: Korrelation des Kalium- und Phosphoreinbaus in Wollastonit.

Der Einbau von Kalium als KPO_3 -Komponente muß in Wollastonit noch durch einen weiteren Mechanismus erhöht werden. In Betracht zu ziehen wäre eine Defektstruktur. Eine signifikante Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur ist nicht zu erkennen. Hingegen nimmt die Löslichkeit von Kalium und Phosphor deutlich mit dem Druck zu.

Die Wollastonit-Struktur besteht aus gestreckten, eckenverknüpften SiO_4 -Tetraederketten. Diese bilden eine stabile Baueinheit, die durch ein Fremdion wie das Phosphor stark gestört würde. Daher ist ein Ersatz von Silicium durch Phosphor nicht so gut möglich wie z. B. bei Strukturen mit isolierten SiO_4 -Baueinheiten. Dies ist eine mögliche Erklärung für die allgemein niedrige Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Wollastonit.

22.2. Löslichkeit in Ca-Walstromit

Für die Synthese von Ca-Walstromit wurden Belt-Experimente bei 40 und 50 kbar und Temperaturen von 1200 und 1400°C durchgeführt. Die Versuchsdauer der Experimente lag zwischen 65 und 120 Stunden (s. Tabelle 13). Höhere Drücke bis 60 kbar sind zwar mit der Belt-Pressen realisierbar, es wurde aber darauf verzichtet, da die Hartmetallteile bei diesen Bedingungen einem extremen Verschleiß unterliegen. Um diesen höheren Druckbereich zu erschließen, bieten sich Multi-Anvil-Experimente an. Für Experimente im oberen Ca-Walstromit-Stabilitätsfeld bei Drücken zwischen 60 und 100 kbar können die Ceramcast- bzw. MgO-Oktaeder mit einem 18/10 Aufbau optimal eingesetzt werden. Da die aufwendige Druckkalibrierung für diese Aufbauten nicht durchgeführt wurde, konnten keine Experimente in diesem Druckbereich durchgeführt werden.

Bei den Experimenten im Ca-Walstromit-Stabilitätsfeld entstanden bis zu 50 µm große Ca-Walstromit-Kristalle (Abbildung 34). Sie sind isometrisch ausgebildet und homogen in ihrer Zusammensetzung. Kern-Rand-Meßprofile zeigen keine Zonierung oder Konzentrationsgefälle in den Spurenelementen. Unregelmäßig über die Proben sind etwa 5 µm große Phosphatkristalle mit einer apatitähnlichen Zusammensetzung in der Schmelze eingelagert. Diese idiomorphen Kristalle zeigen sehr regelmäßige, hexagonale Kopfschnitte und eine gestreckt prismatische Ausbildung in der Längsrichtung. In Zwickeln und entlang der Korngrenzen sind unterschiedlich große Bereiche mit Schmelze.

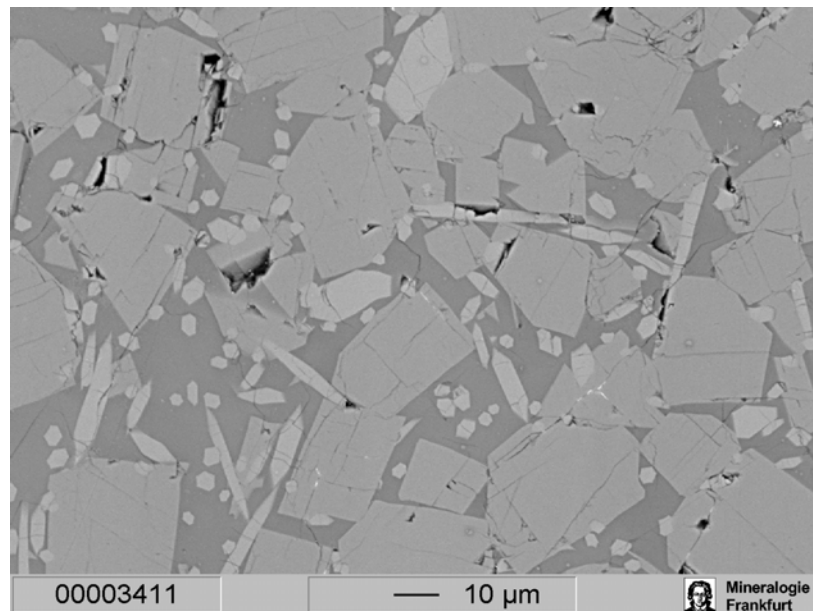


Abbildung 34: *Compo-Bild eines Beltexperiments bei 50 kbar 1200°C. Isometrische, mittelgraue Kristalle sind Ca-Walstromit, hellgraue Prismen und hexagonale Kopfschnitte entsprechen Apatitzusammensetzung, die dunkle Matrix ist Si-reiche Schmelze.*

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die in Ca-Walstromit gemessenen Kalium- und Phosphorgehalte für zwei unterschiedliche Temperaturen gegeneinander aufgetragen. Die Analysenpunkte häufen sich für die einzelnen Experimente entlang einer 3 : 1 Linie für das molare K : P-Verhältnis und nicht, wie erwartet, entlang einer 1 : 1 Linie. Es kann daher nicht von einem stöchiometrischen Einbau von Kalium und Phosphor als eine KPO_3 -Komponente ausgegangen werden, sondern es liegt ein deutlich bevorzugter Einbau des Kaliums vor. Für die Auswertung wurden die Analysen außerhalb der eingekreisten Felder verworfen, da sie wahrscheinlich durch Fremdphasen beeinflusst sind. Ebenso wurden bei dem 40 kbar/1200°C Experiment die Werte eliminiert, bei denen die Phosphorgehalte unterhalb der Nachweisgrenze liegen. Aufgrund der Streuung der Meßwerte erfolgt die Berechnung der möglichen Gleichgewichtsgehalte ebenfalls wieder als Medianwert.

Die Ca-Walstromite des Experiments bei 40 kbar/1200°C zeigen niedrigere Kalium- und Phosphor-Gehalte ($0,23 \pm 0,07$ Gew.% K_2O und $0,09 \pm 0,05$ Gew.% P_2O_5) als bei dem 50 kbar/1200°C Experiment ($0,46 \pm 0,07$ Gew.% K_2O und $0,27 \pm 0,06$ Gew.% P_2O_5).

Bei 1400°C zeigt das Experiment bei 40 kbar eine etwas höhere Löslichkeit ($0,24 \pm 0,06$ Gew.% K_2O und $0,14 \pm 0,04$ Gew.% P_2O_5) als das Experiment bei 50 kbar ($0,24 \pm 0,03$ Gew.% K_2O und $0,11 \pm 0,04$ Gew.% P_2O_5). Möglicherweise liegt bei dem 50 kbar Experiment ein deutlich höherer Schmelzanteil vor.

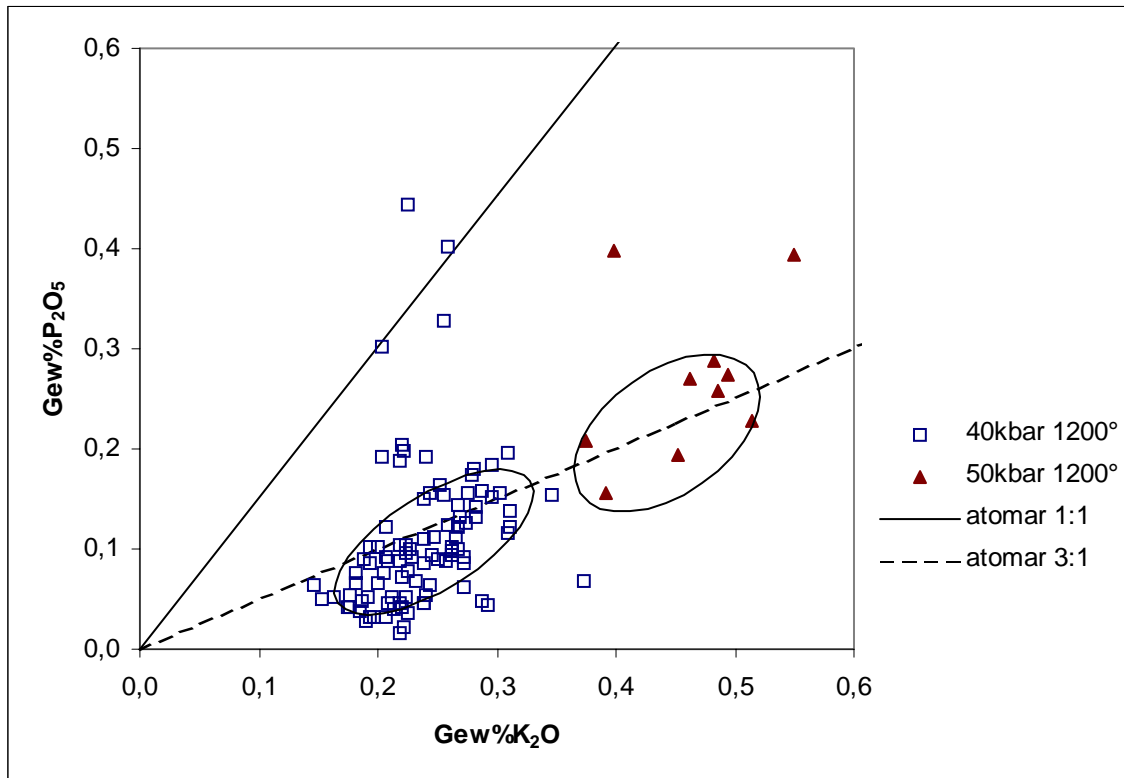


Abbildung 35: Verteilungsexperimente von K und P in Ca-Walstromit bei 1200°C und Drücken von 40 bzw. 50 kbar.

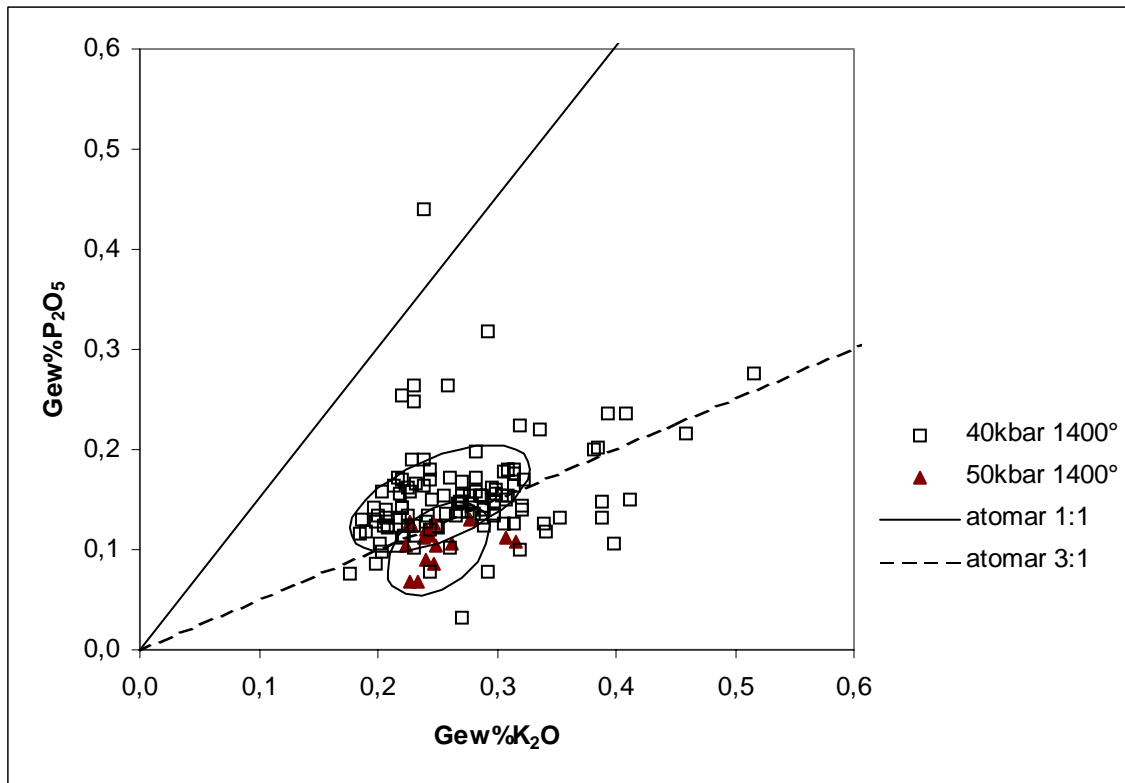


Abbildung 36: Verteilungsexperimente von K und P in Ca-Walstromit bei 1400°C und Drücken von 40 bzw. 50 kbar.

Die gemittelten Analysewerte für die Löslichkeit von Kalium und Phosphor sind in Tabelle 15 zusammengestellt. Im Vergleich zu den Wollastonit kann eine um das zwei- bis dreifach höhere Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Walstromit festgestellt werden. Wiederum favorisiert Druck den Einbau von Kalium und Phosphor.

Tabelle 15: Chemische Zusammensetzung von Ca-Walstromit.

Experiment	1265	1266	1241	1242
Bedingungen (kbar/°C)	40/1200	40/1400	50/1200	50/1400
SiO ₂	51,30	50,71	51,73	51,76
CaO	48,66	48,51	48,29	48,48
K ₂ O	0,23	0,24	0,46	0,24
P ₂ O ₅	0,09	0,14	0,27	0,11
Total	100,26	99,43	100,76	100,61

Der erhöhte Kaliumgehalt läßt sich möglicherweise strukturell erklären. In der Ca-Walstromit-Struktur liegen Dreieringe der SiO_4 -Tetraeder vor. Die Ringe werden durch Ca-Atome verknüpft, wobei in der Struktur zwei unterschiedliche Calcium-Positionen vorliegen. Für den substituierenden Einbau von Fremdatomen in der Struktur kommt der Ca(2)-Position offenbar eine besondere Bedeutung zu. Diese Ca-Atome sind in einer nicht dichtgepackten, schichtartigen Lage zwischen den Silikatringen eingebaut. In dieser Schichtebene können anscheinend - insbesondere bei höheren Drücken - mehr Kaliumatome eingelagert werden, als dies bei einem stöchiometrischen Austausch von Kalium gegen Calcium angenommen wird.

Von anderen Ringstrukturen ist bekannt, daß sie höhere Gehalte an Alkalielementen oder Anionen wie Chlor, Fluor oder Hydroxylgruppen in den SiO_4 -Ringkomplexen einbauen. In solchen Ringstrukturen können bis zu 10 at% Ionen ohne zusätzlichen Ladungsausgleich eingelagert werden. Der Ladungsüberschuß wird dabei durch den Ringkomplex kompensiert. Entsprechende Effekte sind bei Ringstrukturen wie Beryll oder Cordierit bekannt, aber auch Zeolithe und andere „Käfigstrukturen“ besitzen die Möglichkeit des Fremdioneneinbaus ohne Ladungskompensation. Ein solcher Effekt kann auch in der Ca-Walstromit-Struktur vorliegen und einen höheren Kaliumeinbau ohne entsprechende Austauschpartner und Ladungskompensation ermöglichen.

22.3. Löslichkeit im Larnit-, Si-Titanit-Stabilitätsfeld

Für die Untersuchung der Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Larnit und Si-Titanit wurden Multi-Anvil-Experimente über das gesamte Stabilitätsfeld, in dem die beiden Phasen miteinander koexistieren, durchgeführt. Die experimentellen Bedingungen lagen bei 100, 110 und 120 kbar und jeweils bei 1200 und 1400°C. Die Versuchsdauer betrug zwischen 50 und 116 Stunden (s. Tabelle 13).

In allen Experimenten kristallisierten Larnit, Si-Titanit und eine Ca-Phosphatphase umgeben von unterschiedlichen Mengen an Schmelze. Die Phasen sind nicht gleichmäßig über die Kapsel verteilt, es ist vielmehr eine deutliche Separierung, eventuell entlang eines thermischen Gradienten, erkennbar. Si-Titanit findet sich im Zentrum der Kapsel, Larnit ist an den Rändern und oberen und unteren Enden der Kapsel konzentriert. Die Kristallgröße ist recht unterschiedlich. Larnit tritt in bis zu 100 µm großen, eng miteinander verwachsenen Kristallen auf. Die Si-Titanite sind insgesamt kleiner, selten größer als 30 µm. Die Korngrenzen sind nicht scharf begrenzt oder zeigen ausgebildete Kristallflächen, sondern sind eher unregelmäßig. Häufig sind auch Fremdphasen von Si-Titanit umwachsen oder eingeschlossen. Aufgrund dessen ist die Analyse teilweise schwierig. Die Phosphatphase finden sich in den Zwickeln, meist von Schmelze eingeschlossen.

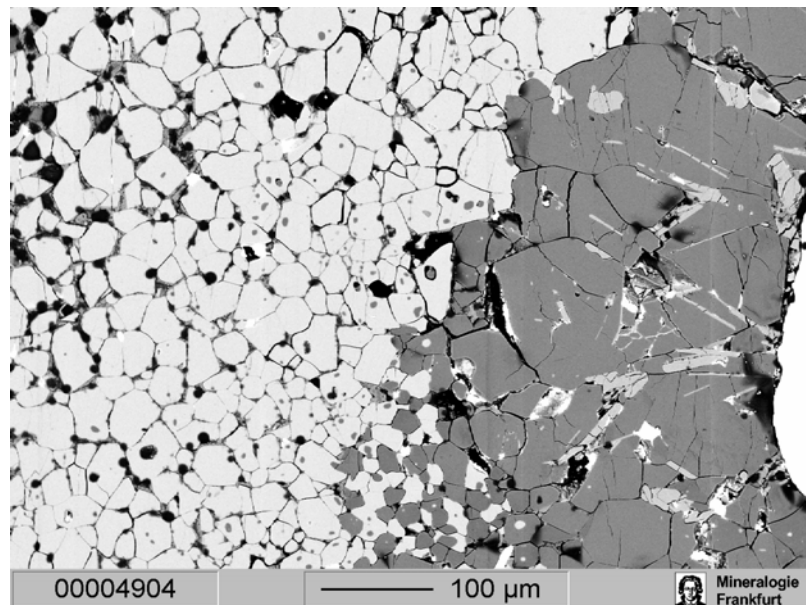


Abbildung 37: *Compo-Bild eines Multi-anvil-Experiments bei 110 kbar 1400°C. Die dunkelgrauen Kristalle in der rechten Bildhälfte entsprechen Larnit, die hellen Kristalle Si-Titanit. Im mittleren Grau sind gestreckte Einschlüsse der Phosphatphase.*

Wie in den vorhergehenden Experimenten wurde beabsichtigt, die Phosphorgehalte in Larnit und Si-Titanit durch die Anwesenheit einer Phosphatphase zu puffern. Da in Larnit zunächst von einer Löslichkeit als CaKPO_4 -Komponente ausgegangen werden kann, sollte damit auch die maximale Kalium-Löslichkeit festgelegt sein. Die maximale Löslichkeit bei den jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen werden durch die Anwesenheit der interstitialen Schmelze modifiziert.

Löslichkeit in Si-Titanit

Die Löslichkeiten von Kalium und Phosphor zwischen Larnit und Si-Titanit sind extrem unterschiedlich. Während Larnit K_2O -Gehalte von mehr als 7 Gew.% und P_2O_5 -Gehalte von bis zu 11,5 Gew.% aufweist, liegen die Gehalte in Si-Titanit durchweg in der Nähe oder unter der Nachweisgrenze der analytischen Methode. In Abbildung 38 sind die gemessenen K_2O - und P_2O_5 -Gehalte in Si-Titanit aller Experimente zusammengefaßt. Eine Unterscheidung der Kalium- und Phosphorgehalte nach den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen ist nicht möglich. Nur vereinzelte Meßwerte zeigen entweder leicht erhöhte Kalium- oder Phosphorgehalte. In Anbetracht der Problematik mit den kleinen Korngrößen und den Verwachsungen ist es deshalb nicht möglich, verwendbare Konzentrationsangaben zu machen.

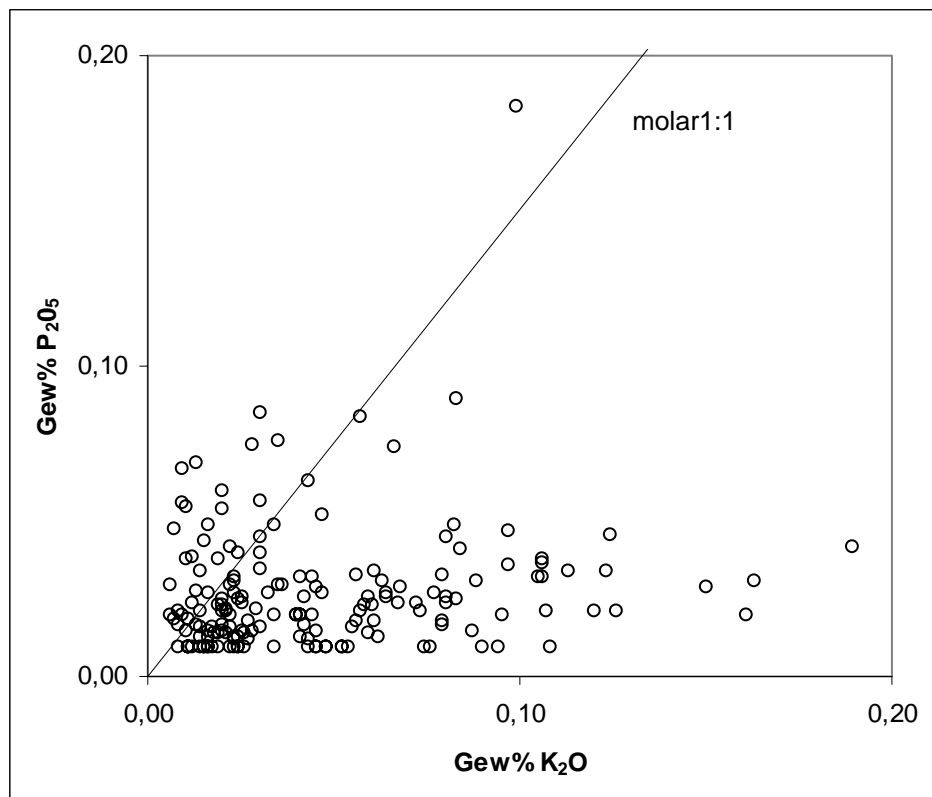


Abbildung 38: Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Si-Titanit.

Für die strukturelle Betrachtung und den möglichen Einbaumechanismus wird davon ausgegangen, daß Si-Titanit in der monoklinen Hochdruckmodifikation mit Si^{IV} und Si^{VI} vorliegt. Die Phasenumwandlung von Si-Titanit bei Druckentlastung ist von besonderer Bedeutung. Hierbei ändert sich die Koordination von Silicium von sechsfach koordiniertem Silicium der Hochdruckphase zu einer fünffachen Koordination bei Atmosphärenbedingungen. Es wird erwartet, daß diese Koordinationsänderung einen wesentlichen Einfluß auf den Einbaumechanismus der Austauschreaktion mit Phosphor hat. Ist eine Substitution des tetraedrisch koordinierten Silicium gegen Phosphor durchführbar, so ist eine Substitution bei der höheren Koordination nicht mehr möglich.

In der Hochdruckmodifikation der Si-Titanitstruktur liegt das Silicium sowohl in vierfacher als auch in sechsfacher Koordination vor ($\text{CaSi}^{\text{IV}}\text{Si}^{\text{VI}}\text{O}_5$). Die SiO_6 -Oktaeder bilden eckenverknüpfte Ketten, die gestreckt entlang der a-Achse sind. Die Oktaederketten werden über SiO_4 -Tetraeder eckenverknüpft. Einbau von Kalium und Phosphor würde als eine $\text{KPSi}^{\text{VI}}\text{O}_5$ -Komponente erfolgen. Aufgrund der speziellen Koordination des Siliciums in der Titanit-Struktur scheint eine Substitution durch das Phosphor nicht möglich. In Tabelle 16 sind die Durchschnittszusammensetzungen für die einzelnen Experimente angegeben, jedoch liegen die Kalium- und Phosphorgehalte im Bereich der Nachweisgrenze.

Tabelle 16: Chemische Zusammensetzung von Si-Titanit.

Experiment Bedingungen (kbar/°C)	M38 100/1200	M39 100/1400	M28 110/1200	M27 110/1400	M36 120/1200	M37 120/1400
SiO_2	67,06	67,16	66,43	67,34	67,21	67,36
CaO	32,13	32,96	32,26	32,14	31,73	31,81
K_2O	0,02	0,04	0,02	0,04	0,07	0,02
P_2O_5	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02
Total	99,07	100,18	98,72	99,50	98,89	99,19

In den Experimenten konnte keine Rücktransformation der Hochdruckphase festgestellt werden. Die teilweise Rücktransformation ist bei natürlichen Einschlüssen gewöhnlich anhand von Kontrastunterschieden im Elektronenbild sichtbar. Da die Si-Titanitkristalle dieses Merkmal nicht aufweisen, kann davon ausgegangen werden, daß aufgrund des raschen Abkühlens der Versuche die Hochdruckphase „eingefroren“ werden konnte. Von anderen Multi-Anvil-Experimenten wurde beschrieben, daß bei der nicht isostatischen Druckentlastung eine Transformation zu der triklinen Phase stattfindet (Angel, 1997). Weiterhin wurde bei den Untersuchungen an natürlichen Si-Titanit-Diamanteinschlüssen eine teilweise Transformation zur triklinen Tiefdruckphase beschrieben (Joswig et al. 1999, s. a. Abbildung 28).

Löslichkeit in Larnit

Der Einbau von Kalium und Phosphor in Larnit in den einzelnen Experimenten folgt einer 1 : 1 Steigung mit unterschiedlichem Kaliumüberschuß je nach Druck- und Temperaturbedingungen. Dies spricht für einen Einbau als eine CaKPO_4 -Komponente. Die Verteilung von Kalium- und Phosphor kommt in dem Experiment M38 (1200°C, 100 kbar) einem stöchiometrischen Einbau am nächsten, mit zunehmendem Druck vergrößert sich der Abstand zu dieser Linie (s. Abbildung 40). In den Experimenten bei 1400°C ist die Streuung der einzelnen Meßwerte geringer, der Druckeffekt verschwindet fast vollständig, dafür liegen die Analysepunkte insgesamt in deutlichem Abstand von der 1 : 1 Linie. Experiment M27 (1400°C, 110 kbar) zeigt von allen Experimenten die höchsten Gehalte an Kalium und Phosphor, wo hingegen die Experimente bei höherem bzw. niedrigerem Druck und gleicher Temperatur niedrigere Gehalte aufweisen. Die ungleiche Verteilung in den Experimenten wird aufgrund der unterschiedlichen Schmelzanteile und -zusammensetzung bedingt, die zu einer ungleichmäßigen Pufferung der maximalen Löslichkeit führt.

Die Kalium- und Phosphorgehalte in Larnit variieren sehr stark bei den verschiedenen Experimenten (s. Abbildung 39 und Abbildung 40), jedoch akkumulieren die Einzelmessungen bei bestimmten Werten. Entsprechend wurden die Experimente ausgewertet und Medianwerte als angenäherte Gleichgewichtswerte ermittelt. Diese Werte sind in Tabelle 17 aufgeführt.

Tabelle 17: Chemische Zusammensetzung von Larnit.

Experiment Bedingungen (kbar/°C)	M38	M39	M28	M27	M36	M37
	100/1200	100/1400	110/1200	110/1400	120/1200	120/1400
SiO_2	24,45	26,99	25,91	25,16	27,13	26,18
CaO	55,57	56,79	55,22	54,42	55,97	55,92
K_2O	7,89	7,04	7,88	8,31	7,19	7,45
P_2O_5	11,53	8,76	10,03	11,13	8,59	9,38
Total	99,60	99,54	99,03	99,31	98,62	98,92

Da für Larnit ein atomares Kalium-Phosphor-Verhältnis von Eins festgestellt wird, kann eine Löslichkeit als CaKPO_4 -Komponente angenommen werden. In Abbildung 39 und Abbildung 40 ist jeweils die atomare 1 : 1 Linie eingetragen. Die analytischen Daten sind parallel zu dieser Linie jedoch in unterschiedlichem Abstand zu höheren Kaliumgehalten je nach Druck und Temperatur aufgereiht. Der festgestellte Kaliumüberschuß läßt sich möglicherweise mit dem Vorliegen einer Defektstruktur erklären, wonach ein Ionenüberschuß ohne Ladungsausgleich möglich ist.

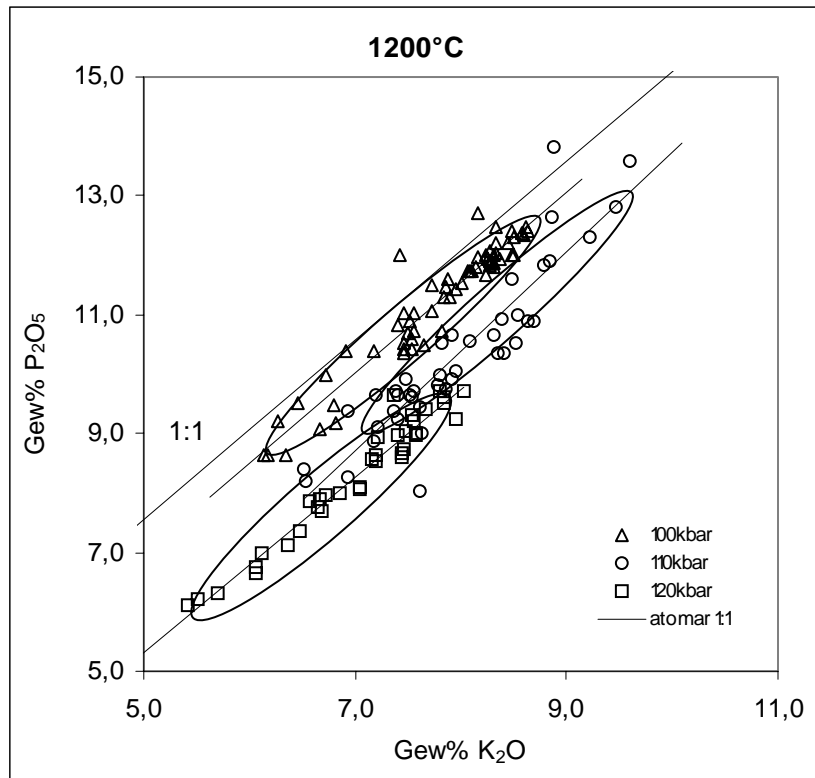


Abbildung 39: Maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Larnit bei 1200°C.

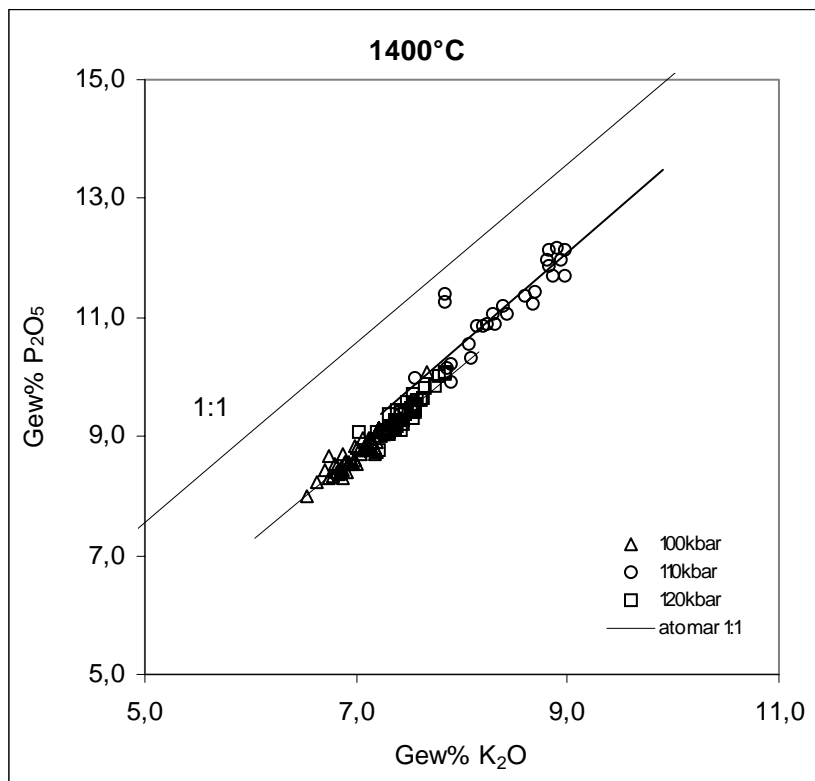


Abbildung 40: Maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Larnit bei 1400°C.

Die Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Larnit zeigt eine Druck- und Temperaturabhängigkeit. Zur Veranschaulichung dieser Abhängigkeit wird in Abbildung 41 und Abbildung 42 die maximale Gleichgewichtslöslichkeit als Funktion vom Druck dargestellt. Die Löslichkeit beider Elemente nimmt mit steigendem Druck ab und mit der Temperatur zu. Für die Löslichkeit von Phosphor in Larnit ergibt dieser Druck- und Temperatureffekt eine lineare Beziehung (s. Abbildung 41). Die Experimente bei 1200°C liegen auf einer Geraden. Die Werte für die Experimente bei 1400°C liegen parallel zu dieser, verschoben zu höheren Phosphorgehalten. Der Abstand dieser beiden Linien spiegelt den Temperatureffekt wieder, die Steigung gibt den Druckeffekt an.

Für die maximale Löslichkeit von Kalium in Larnit sind zwei Betrachtungen notwendig. Einerseits erfolgt der Einbau von Kalium über eine gekoppelte Substitution mit Phosphor, andererseits wurde ein Kaliumüberschuß in Larnit bestimmt. Die Kaliumlöslichkeit ist von Druck- und Temperatur abhängig, wobei sie mit der Temperatur zunimmt mit steigendem Druck jedoch abnimmt. Die Analysenpunkte liegen aber nicht wie beim Phosphor entlang einer Geraden, sondern zeigen bei den 100 kbar Versuch niedrige K_2O -Gehalte (s. Abbildung 42). Es wird angenommen, daß der Druck- und Temperatureffekt für die Löslichkeit von Kalium durch den Kaliumüberschuß überlagert wird. Der Phosphor- und Kaliumgehalt in den Experimenten bei 100 kbar, 1400°C folgt nicht dem allgemeinen Trend, was wahrscheinlich auf höhere Schmelzanteile bei diesen Bedingungen zurückzuführen ist. Die maximale Löslichkeit der Elemente ist nicht nur von den Druck- und Temperaturbedingungen abhängig, sondern sie wird auch von den Schmelzanteilen und -zusammensetzung beeinflusst. Die Schmelzen variieren bei den unterschiedlichen Experimenten, deshalb kann nur eine genäherte maximale Löslichkeit bestimmt werden. Kalium reagiert besonders empfindlich auf sich ändernde Schmelzzusammensetzungen, da es in der Schmelze besonders angereichert ist.

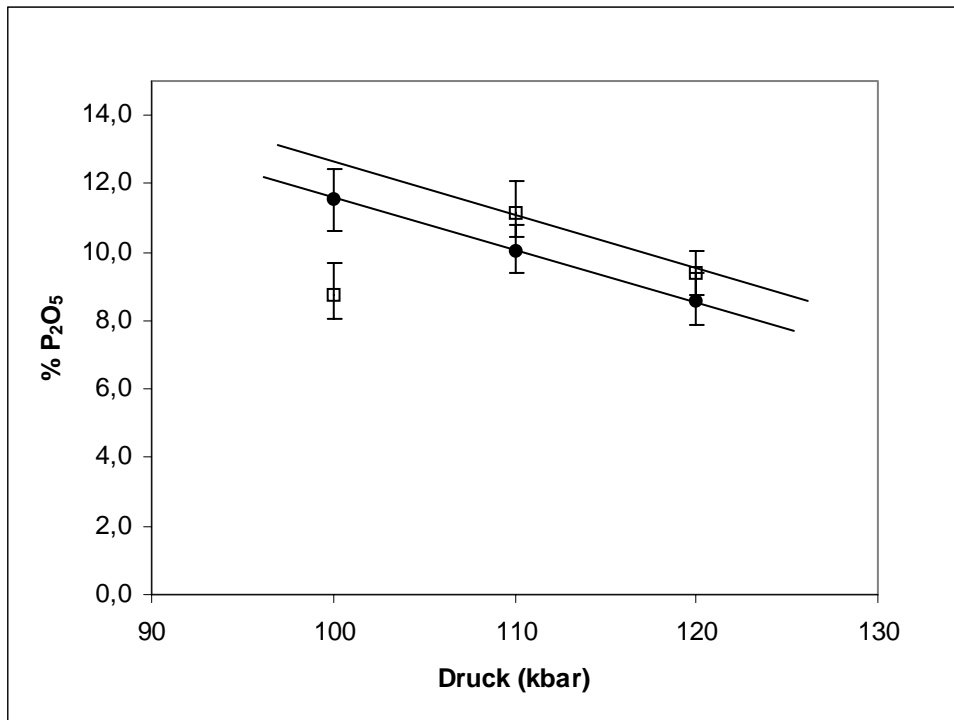


Abbildung 41: Maximale Löslichkeit von Phosphor in Larnit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. (gefüllte Punkte = 1200°C, offene Quadrate = 1400°C)

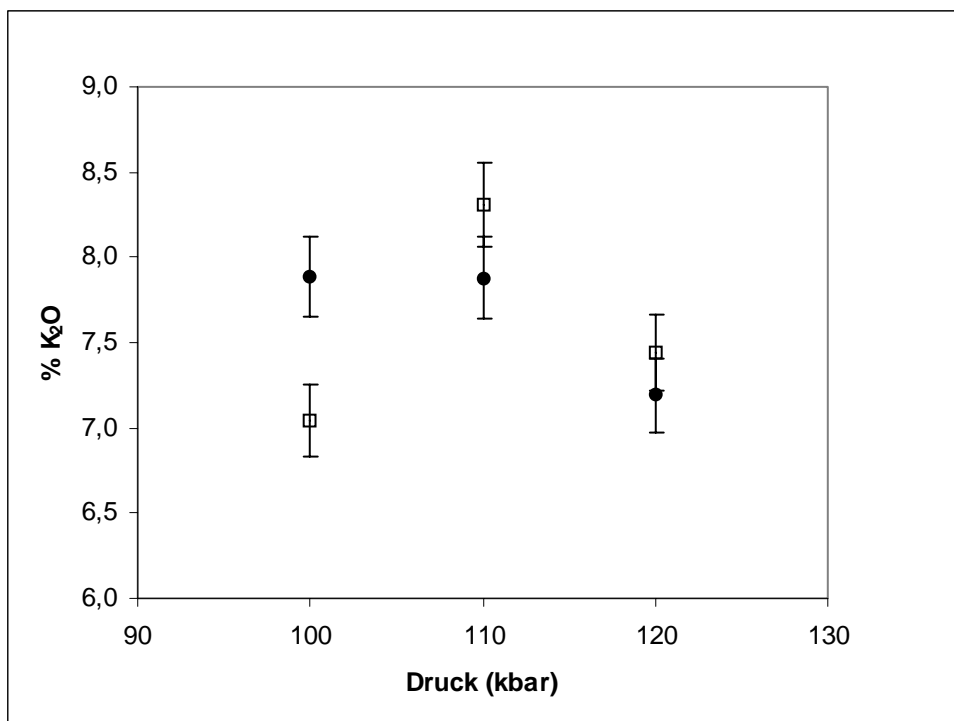


Abbildung 42: Maximale Löslichkeit von Kalium in Larnit in Abhängigkeit von Druck und Temperatur. (gefüllte Punkte = 1200°C, offene Quadrate = 1400°C)

22.4. Löslichkeit in Ca-Perovskit

Im Ca-Perovskit-Stabilitätsfeld wurde nur ein Experiment durchgeführt. Bei der Analyse des Ca-Perovskit-Experiments ergaben sich verschiedene Schwierigkeiten. Zum einen liegt die individuelle Kristallgröße überwiegend unter 10 μm . In großen Bereichen sind die Kristalle jedoch auch sehr dicht miteinander verwachsen, sodaß einzelne Korngrenzen nicht mehr ausgemacht werden können. Zum anderen sind die Ca-Perovskite mit einer zerscherten, reliefartigen Struktur durchzogen, die als Amorphisierung von Ca-Perovskit durch Druckentlastung interpretiert wird. Dazu kommt, daß es beim Bestrahlen der Probe mit dem energiereichen Elektronenstrahl der Mikrosonde zu deutlichen Strahlungsschäden kommt. Aufgrund dieser analytischen Schwierigkeiten ergeben die Analysen für Ca-Perovskit niedrige Summen von etwa 98 %. Neben Ca-Perovskit koexistieren Si-Titanit als Si-reiche Phase, für die Summen von rund 100 % bestimmt wurden und eine phosphatreiche Phase mit konstanten Summen um 80 %. Schmelze tritt in den Zwickeln auf und konnte nicht quantitativ analysiert werden.

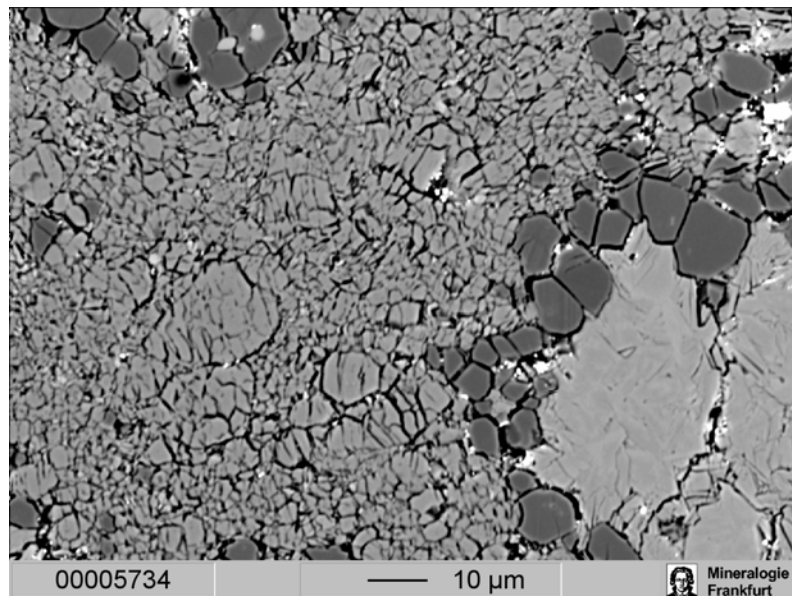


Abbildung 43: *Compo-Bild eines Multi-Anvil-Experiments bei 130 kbar 1200°C im Ca-Perovskit-Stabilitätsfeld. Die graue, schuppige Hauptkomponente ist „amorphisierter“ Ca-Perovskit, die dunkelgrauen Kristalle entsprechen der Phosphatphase. Bei der hellgrauen Phase im Bild unten rechts handelt es sich um Si-Titanit.*

Ca-Perovskit baut nahezu kein Phosphor und nur sehr geringe Gehalte an Kalium in die Struktur ein (s. Tabelle 18). Die Gehalte liegen an bzw. unterhalb der Nachweisgrenze der Mikrosonde. In der Perovskit-Struktur liegt das Silicium in sechsfacher Koordination vor. Das fünffach geladene Phosphor eignet sich in dieser Struktur nicht für eine Substitution gegen Silicium.

Neben Ca-Perovskit kristallisiert unter den experimentellen Bedingungen mit Si-Titanit eine weitere siliciumreiche Phase. Die Gehalte von Kalium und Phosphor in Si-Titanit sind, wie schon zuvor beschrieben, sehr gering. Sie liegen unter der Nachweisgrenze der Mikrosonde. Die Löslichkeit ist anscheinend noch geringer als in Ca-Perovskit.

Die experimentellen Bedingungen, die mit dem 14/8 Hochdruckaufbau realisierbar sind, befinden sich an der unteren Stabilitätsgrenze von Ca-Perovskit. Da die maximale Druckgrenze für diesen experimentellen Aufbau erreicht wurde, konnten keine Versuche bei höheren Drücken und Temperaturen durchgeführt werden. In weiteren Experimenten wäre zu klären, ob bei höheren Drücken bzw. Temperaturen eine höhere Löslichkeit erzielt werden kann. Für Drücke bis zu 250 kbar könnte ein 10/4 Aufbau verwendet werden. Um diese experimentellen Bedingungen zu erreichen, muß die Hochdruckzelle mit geeigneten Phasenübergängen kalibriert werden.

Tabelle 18: Chemische Zusammensetzung der Phasen im Ca-Perovskit-Stabilitätsfeld.

Oxid	CaPvk	Si-Tit.	Phos
SiO ₂	50,72	68,08	2,96
CaO	46,80	31,23	43,51
K ₂ O	0,07	0,02	0,27
P ₂ O ₅	0,03	0,05	32,96
Total	97,66	99,38	79,70

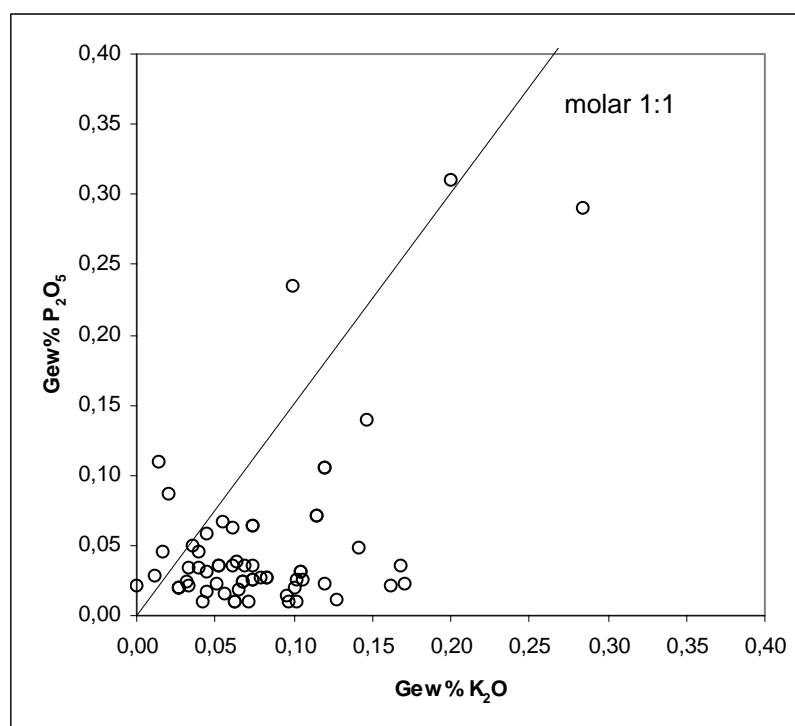


Abbildung 44: Maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Perovskit.

Zusammenfassung

Mit Hilfe der Hochdruckexperimente konnte die Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Silikaten über einen großen Druckbereich und bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht werden. Der Einbau dieser Elemente in die Ca-Silikat-Strukturen ist miteinander gekoppelt. Ein stöchiometrischer Austausch von Kalium und Phosphor gegen Calcium und Silicium im Verhältnis 1 : 1 trifft annähernd jedoch nur für Larnit zu. In den anderen Phasen wird eine überhöhte Löslichkeit an Kalium festgestellt. Auffallend ist die hohe Löslichkeit in Larnit. Ca-Walstromit zeigt nur eine intermediäre Löslichkeit. Für Wollastonit, sowie für die Hochdruckphasen Si-Titanit und Ca-Perovskit wurde eine extrem niedrige Löslichkeit bestimmt. Für alle Experimente wurde von einer CaSiO_3 -Gesamtzusammensetzung ausgegangen. Im Larnit- und Si-Titanit-Stabilitätsfeld dissoziiert die Bulk-Zusammensetzung zu diesen Phasen. Für einen Vergleich mit einer CaSiO_3 -Gesamtzusammensetzung wurden die Löslichkeiten von Kalium und Phosphor in Larnit und Si-Titanit zusammengefaßt und auf eine hypothetische CaSiO_3 -Zusammensetzung rückgerechnet. Die so ermittelte Phosphorlöslichkeit über den Druckbereich zeigt Abbildung 45 und analog für Kalium die Abbildung 46.

Im Larnit-, Si-Titanit- Stabilitätsbereich können bis zu 4 Gew% K_2O bzw. P_2O_5 für eine CaSiO_3 -Gesamtzusammensetzung eingebaut werden. In der Höchstdruckphase Ca-Perovskit werden diese Elemente praktisch nicht eingebaut und auch nur geringe Mengen in Wollastonit. Etwas höhere Gehalte sind im Ca-Walstromitfeld löslich.

Zum Vergleich der experimentellen Werte mit Gehalten in natürlichen Proben sind in Abbildung 45 und Abbildung 46 die maximal gemessenen Gehalte an Kalium und Phosphor in Diamanten als Linie eingetragen. Die Kaliumgehalte in den Experimenten liegen deutlich höher als die in den natürlichen Proben gemessenen.

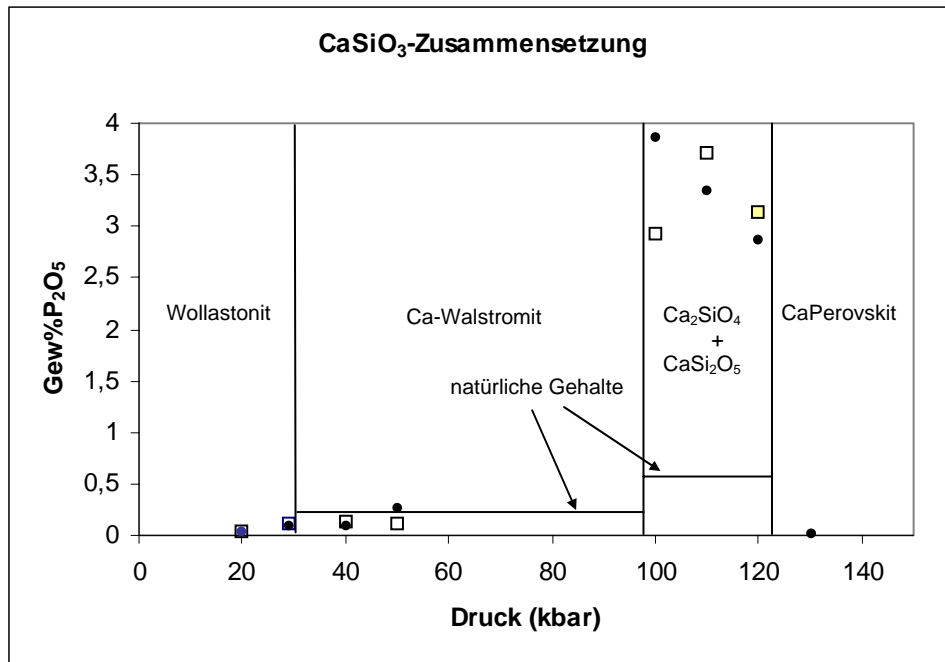


Abbildung 45: Phosphorgehalt in den Ca-Silikatphasen in Abhängigkeit vom Druck. (gefüllte Punkte = 1200°C, offene Quadrate = 1300 bzw. 1400°C)

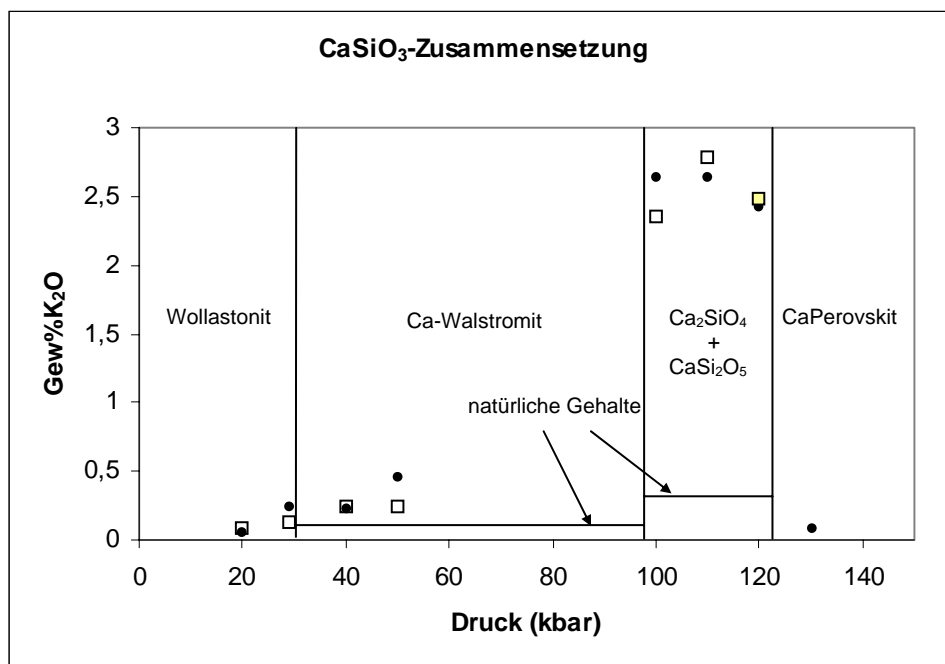


Abbildung 46: Kaliumgehalt in den Ca-Silikatphasen in Abhängigkeit vom Druck. (gefüllte Punkte = 1200°C, offene Quadrate = 1300 bzw. 1400°C)

22.5. Zusammensetzung der Phosphatphase

Bei der gewählten Gesamtzusammensetzung kristallisieren in allen Hochdruckexperimenten neben den Ca-Silikaten auch eine Phosphatphase. Bei Drucken von 20 bis 50 kbar sind die Kristalle idiomorph ausgebildet, mit einem sechsseitigen Basisschnitt und einem gestreckten Habitus (s. a. Abbildung 30 u. Abbildung 34). Bei 100 und 110 kbar tritt die Phosphatphase in unregelmäßigen Formen bzw. als Zwickelfüllungen zwischen den Ca-Silikatphasen auf. Im Experiment bei 130 kbar ist die Phosphatphase isometrisch ausgebildet und hat gerundete Kristallform (s. a. Abbildung 43). Die unterschiedlichen Kristallformen deuten auf verschiedene Phosphatphasen hin.

Die Phosphate sind meist sehr klein, mit Querschnitten von 5 bis 10 μm . Dies führt zu Problemen bei der Analyse mit der Mikrosonde, da der Anregungsbereich des Elektronenstrahls mit den umgebenden Phasen überlappen kann. Bei den 100 bis 120 kbar Experimenten sind die Analysen besonders schwierig, da die Phosphate teilweise nur als sehr kleine Zwickelfüllungen, kleiner als 5 μm , auftreten. Deshalb kann für die 120 kbar Versuche und dem Experiment bei 100 kbar/1400°C keine Analysen der Phosphatphase angegeben werden. Die Messungen der kleinen Phosphatkristalle ergeben oft Mischanalysen von Phosphat- und angrenzenden Phasen. Als Verunreinigungen kommen vor allem die Schmelze oder eine der Ca-Silikat-Phasen in Betracht. Dies ist exemplarisch in Abbildung 47 und Abbildung 48 für die Versuche bei 20 und 29 kbar gezeigt. In den CaO gegen SiO_2 -Diagrammen reihen sich die Analysen in einem Feld auf, das zwischen den Zusammensetzungsvektoren für CaSiO_3 und der Schmelzzusammensetzung liegt. Das Feld verengt sich in Richtung hoher CaO- und niedriger SiO_2 -Gehalte. Diese Analysen sollten den nichtkontaminierten Phosphatzusammensetzungen am besten entsprechen.

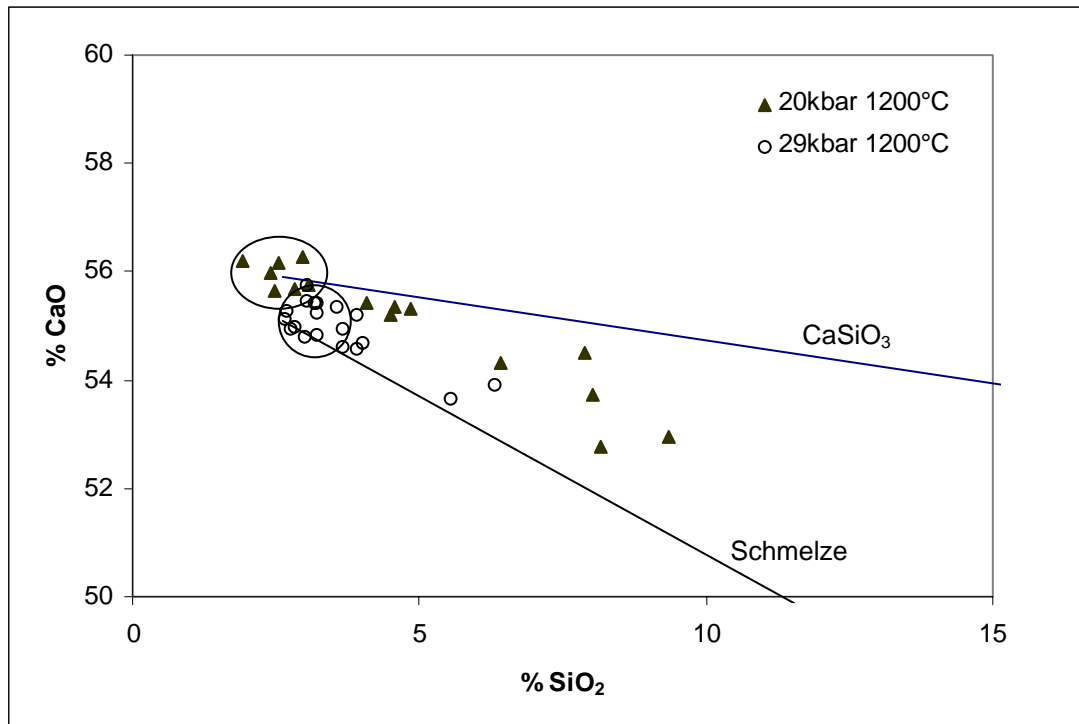


Abbildung 47: Ca/Si-Verhältnis der Phosphatphase im Wollastonit-Stabilitätsbereich bei 1200°C.

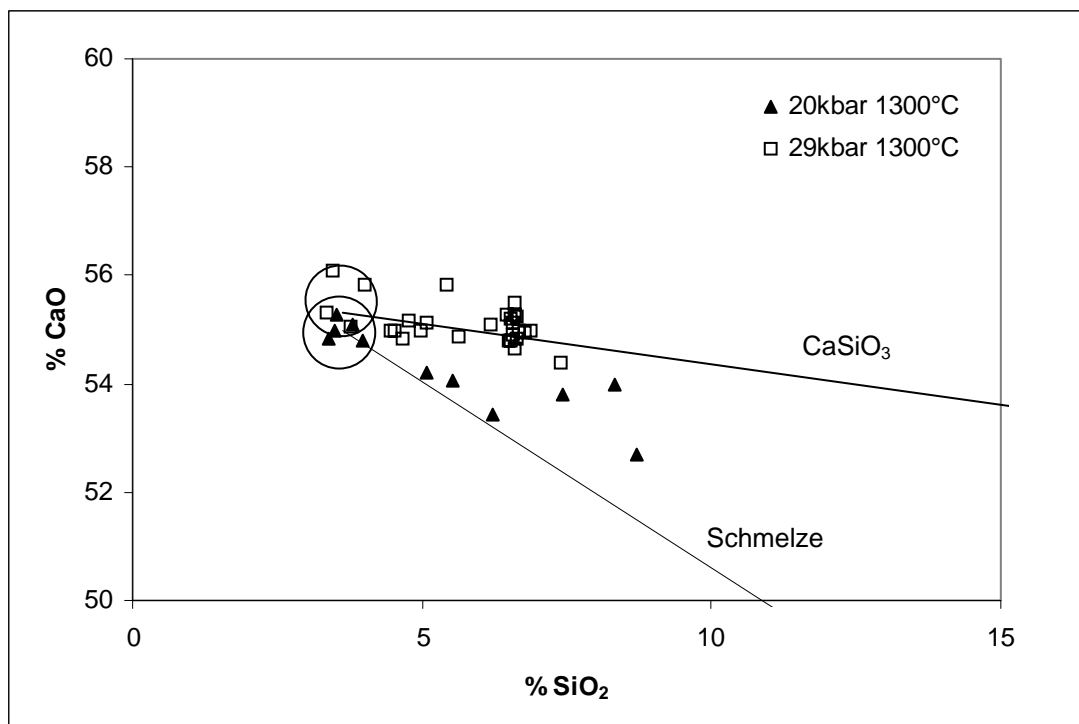


Abbildung 48: Ca/Si-Verhältnis der Phosphatphase im Wollastonit-Stabilitätsbereich bei 1300°C.

Als besonders nützlich für die Auswertung erwiesen sich Diagramme, in denen P_2O_5 gegen SiO_2 aufgetragen wurde. Die Phosphorgehalte können durch keine andere Phase zu höheren Werten verschoben werden, so daß die Analysen mit den höchsten P_2O_5 -Gehalten die nicht kontaminierten Zusammensetzungen darstellen. Für alle Experimente ergeben sie deutliche negative Korrelationen von P_2O_5 und SiO_2 , wie sie in Abbildung 49 exemplarisch für die 20 kbar Experimente dargestellt sind. Die eingekreisten Bereiche zeigen die als Gleichgewichtszusammensetzung angenommenen Werte.

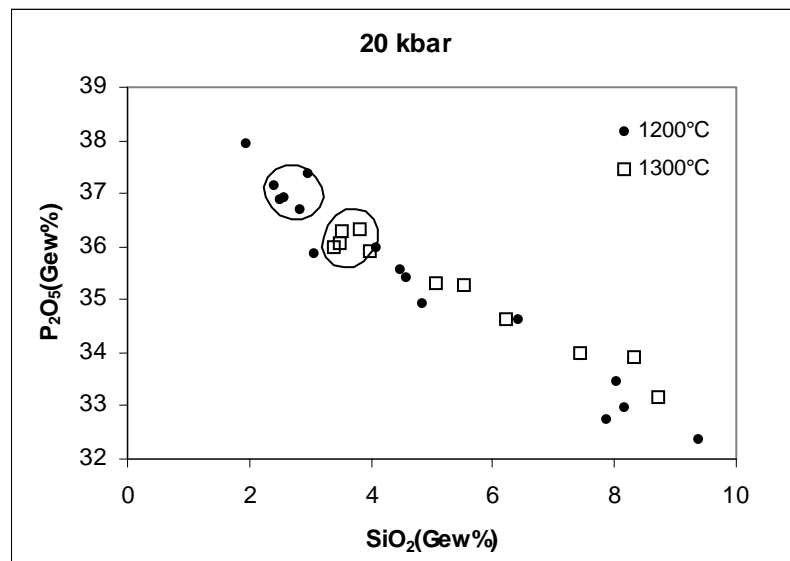


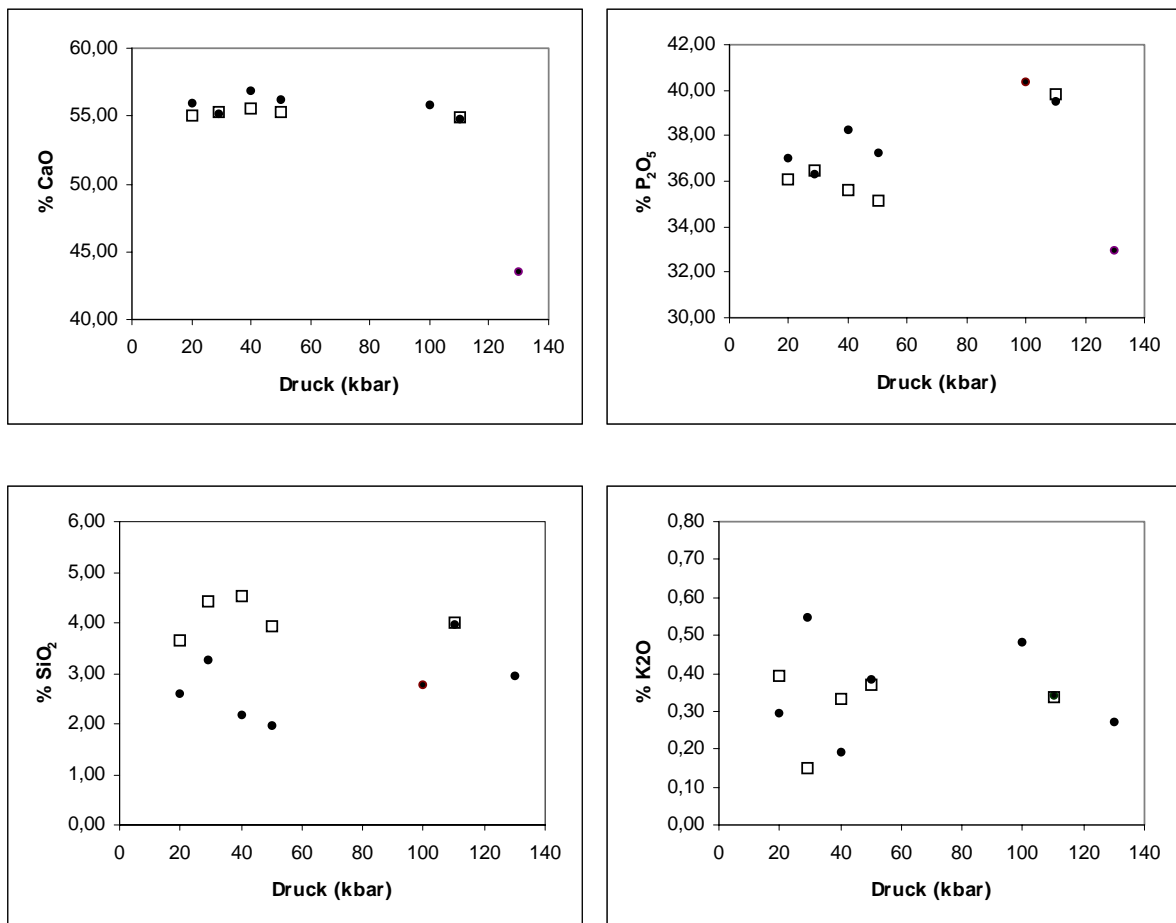
Abbildung 49: Phosphor- gegen Siliciumgehalt bei 20 kbar und 1200 bzw. 1300°C.

Diese Art der Auswertung zeigt für alle Versuche, daß die Analysen mit den höchsten Phosphorgehalten auch die höchsten Calciumgehalte und die niedrigsten Silicium- und Kaliumgehalte beinhaltet. Die gemittelten Werte für die jeweiligen Druck- und Temperaturbedingungen sind in Tabelle 19 zusammengefaßt und in Abbildung 50 als Funktion vom Druck dargestellt.

Table 19: Chemische Zusammensetzung der Phosphatphasen.

Experiment Bedingungen (kbar/°C)	304	305	303	302	1265	1266	1241	1242
SiO ₂	2,60	3,64	3,27	4,40	2,16	4,51	3,94	1,98
CaO	55,96	55,00	55,10	55,32	56,91	55,53	55,26	56,15
K ₂ O	0,29	0,39	0,55	0,15	0,19	0,33	0,38	0,37
P ₂ O ₅	36,99	36,11	36,30	36,44	38,29	35,65	35,15	37,28
Total	95,85	95,14	95,22	96,32	97,56	96,02	94,73	95,77

Experiment Bedingungen (kbar/°C)	M38	M28	M27	M31
SiO ₂	2,76	3,97	4,01	2,96
CaO	55,82	54,71	54,91	43,51
K ₂ O	0,48	0,34	0,34	0,27
P ₂ O ₅	40,39	39,54	39,82	32,96
Total	99,45	98,57	99,08	79,70

**Abbildung 50:** Chemische Zusammensetzung der Phosphatphase in Abhängigkeit vom Druck. (gefüllte Punkte = 1200°C, offene Quadrate = 1300 bzw. 1400°C)

Bei Drucken von 20 bis 50 kbar ergeben die Analysen Gesamtsummen von maximal 97,5 %. Bei höheren Drucken zwischen 100 und 110 kbar werden für die Analysen Summen um 100% bestimmt, für das 130 kbar Experiment werden hingegen geringe Summen von nur etwa 80 % bestimmt (s. Tabelle 19). Der CaO-Gehalt ist von 20 bis 110 kbar nahezu konstant bei 55 Gewichtsprozent. Bei 130 kbar liegt der CaO-Gehalt bei nur 43,5 Gewichtsprozent; entsprechend der niedrigeren Gesamtsumme. Der Gehalt an P_2O_5 zeigt im Bereich von 20 bis 50 kbar eine deutliche Tendenz zu abnehmenden Gehalten mit steigendem Druck und steigender Temperatur (s. Abbildung 50). Auch der SiO_2 -Gehalt zeigt eine Abnahme mit höherem Druck, jedoch nimmt er mit der Temperatur zu. Der Gehalt an K_2O schwangt unregelmäßig in dem Druckbereich von 20 bis 50 kbar. Eine Korrelation der K_2O -Gehalte mit P_2O_5 und SiO_2 scheint aber nicht vorzuliegen.

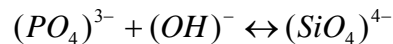
Für den höheren Druckbereich von 100 und 110 kbar sind die P_2O_5 -Gehalte deutlich höher als bei niedrigeren Druck. Die Zunahme des P_2O_5 -Gehaltes um etwa zwei Gewichtsprozent entspricht in etwa der Zunahme in der Gesamtsumme von 97 auf 99 Gewichtsprozent. Bei den insgesamt höheren P_2O_5 -Gehalten nehmen wiederum die Gehalte mit steigendem Druck ab. Für die K_2O -Gehalte wird der gleiche Trend festgestellt, eine Abnahme der K_2O -Gehalte mit steigendem Druck. Die K_2O -Gehalte liegen - ebenso wie die SiO_2 -Gehalte - im gleichen Bereich wie bei den Phosphaten bei niedrigerem Druck. Für die SiO_2 -Gehalte wird jedoch ein entgegengesetzter Trend festgestellt - eine Zunahme des SiO_2 -Gehalt mit zunehmendem Druck.

Die CaO- und P_2O_5 -Gehalte sind in dem Phosphat bei 130 kbar am niedrigsten - zusammen mit einer extrem niedrigen Gesamtsumme von etwa 80 Gewichtsprozent, wobei die SiO_2 und K_2O -Gehalte im gleichen Bereich wie bei den niedrigeren Drucken liegen.

Diskussion der Ergebnisse

Die Beobachtungen der Kristallmorphologie, die Gesamtsummen der Analysen und die chemischen Eigenschaften zeigen, daß es sich bei den Hochdrucksyntheseprodukten um drei strukturell unterschiedliche Phosphatphasen handelt. Die Produkte der 20 bis 50 kbar Experimente scheinen am besten einer Apatit-Zusammensetzung mit hohen $(OH)^-$ -Gehalten zu entsprechen. Die hohen Gesamtsummen der Produkte bei 100 und 110 kbar weisen darauf hin, daß bei höheren Drucken eine $(OH)^-$ arme Phase stabil ist. Diese Produkte zeigen auch nicht mehr die Morphologie von Apatit. Die Phosphatphase bei 130 kbar unterscheidet sich wiederum von den beiden vorherigen. Die extrem niedrigen Gesamtsummen deuten auf eine wasserreiche Phase, die bei diesem Druck stabil ist. Es fehlen bislang jedoch jegliche strukturellen Informationen, da eine Präparation und Separation der Phosphate aus der Kapsel für Röntgenstrukturuntersuchungen nicht möglich war.

Aufgrund der Variation in der chemischen Zusammensetzung können mögliche Einbaumechanismen diskutiert werden. Die Phosphatphasen zeigen relativ hohe Siliciumgehalte. Sie sind mit den Phosphorgehalten negativ korreliert. In Abbildung 51 sind die P_2O_5 -Gehalte gegen die SiO_2 -Gehalte aufgetragen. Die Gehalte der Experimente bei 20 bis 50 kbar liegen dabei in einem Feld, während die Werte bei höheren Drucken (100 und 110 kbar) zu höheren P_2O_5 -Gehalten verschoben sind. Für den Einbau von Silicium wird eine gekoppelte Substitution angenommen. Dabei ersetzt das SiO_4 -Tetraeder eine PO_4 -Gruppe und eine OH-Gruppe.



Bei höheren Drucken lassen die hohen Gesamtsummen der Analysen vermuten, daß (OH)-arme Phosphate vorliegen. Für diese Phasen wäre auch der Einbau einer (PO_3OH) -Gruppe in der Phosphatstruktur denkbar. Diese strukturelle Baueinheit liegt z.B. bei dem Mineral Whitlockite, $Ca_9(Mg,Fe^{2+})(PO_4)_6(PO_3OH)$ vor. In diesem Phosphat kommt auf neun Ca nur eine Hydroxyd-Gruppe, sie haben also einen geringeren Wassergehalt als die (Hydroxy)-Apatite, $Ca_5(OH)(PO_4)_3$, bei denen auf fünf Ca eine Hydroxyd-Gruppe kommt.

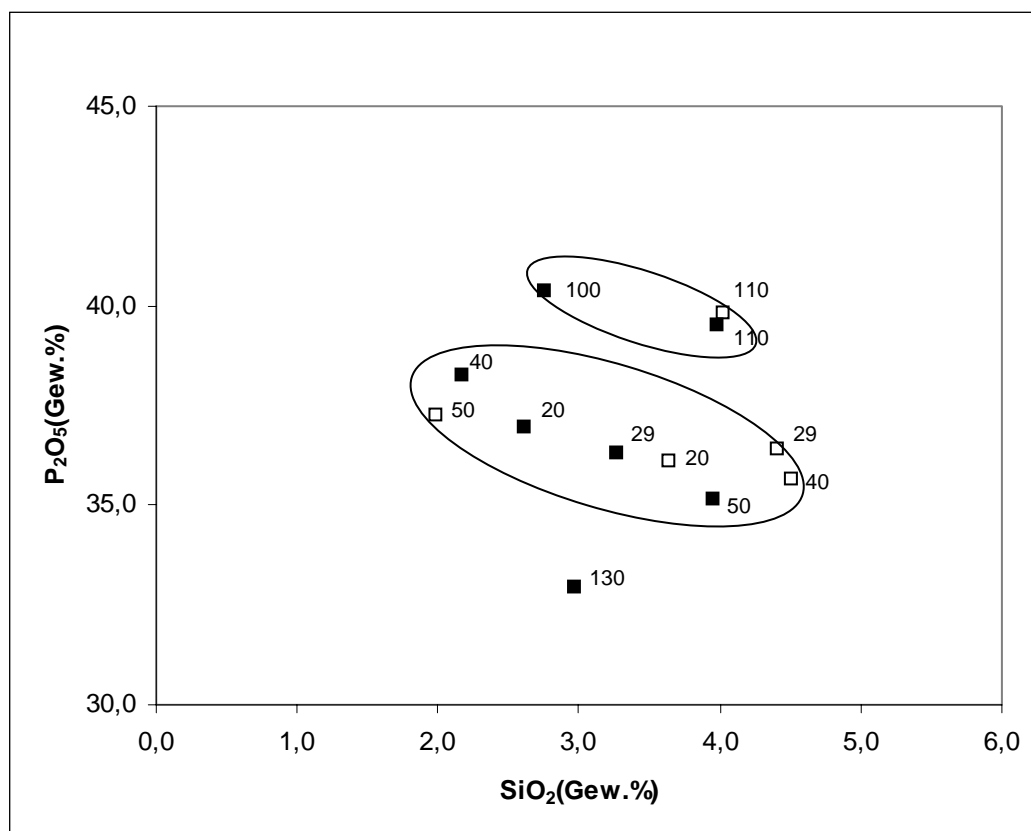


Abbildung 51: Korrelation der P_2O_5 - und SiO_2 -Gehalte in den Phosphatphasen bei unterschiedlichen Bedingungen. Die Zahlenwerte geben den Druck in kbar an, geschlossenen Symbole = 1200°C, offene Symbole = 1300 bzw. 1400°C.

Die K_2O -Gehalte sind weder mit den SiO_2 -Gehalten noch mit den P_2O_5 -Gehalten korreliert (s. Abbildung 52). Möglicherweise liegt für den Einbau von Kalium in den Phosphaten ein anderer Mechanismus vor, bei dem Kalium eventuell in den „Mikrotunneln“ der Phosphatstrukturen eingelagert wird. Die Apatitstruktur weist solche Kanäle auf in denen Fluor, Chlor oder Hydroxid eingebaut wird und auch für den Einbau von Kalium in Frage kommen.

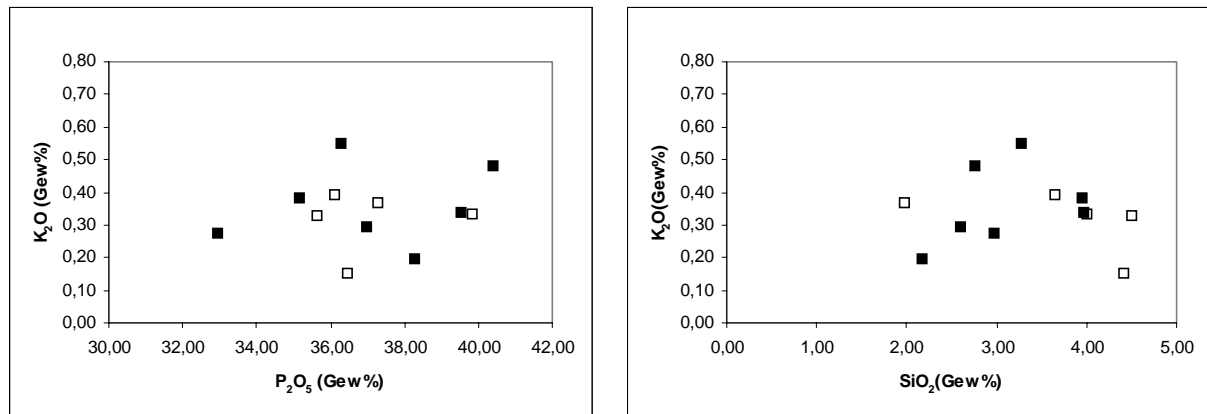


Abbildung 52: K_2O -Gehalte gegen P_2O_5 -Gehalte und K_2O -Gehalte gegen SiO_2 -Gehalte. Geschlossenen Symbole = $1200^\circ C$, offene Symbole = 1300 bzw. $1400^\circ C$.

22.6. Schmelzzusammensetzung

Bei allen Experimenten koexistiert eine Schmelze mit den Ca-Silikatphasen. Der Schmelzanteil variiert bei den verschiedenen Experimenten. In der Zusammensetzung sind die Schmelzen siliciumreich mit hohen Anteilen an Calcium. Kalium ist ebenfalls bevorzugt in der Schmelze angereichert, wo hingegen der Phosphorgehalt in den Schmelzen gering ist. Außerdem sind die Schmelzen wasserhaltig. Dadurch ergeben sich bei den Summen der Analysen niedrige Werte. In Tabelle 20 sind die durchschnittlichen Schmelzanalysen zusammengefaßt. Für die Experimente bei Drücken über 50 kbar können keine verlässlichen Schmelzanalysen angegeben werden, da die Schmelztaschen zu klein sind um vernünftig analysiert werden zu können und nicht konsistente Mischanalysen mit angrenzenden Phasen gemessen wurden.

Tabelle 20: Chemische Zusammensetzung der Schmelzen.

Experiment	304	305	303	302	1265	1266	1241	1242
Bedingungen (kbar/°C)	20/1200	20/1300	29/1200	29/1300	40/1200	40/1400	50/1200	50/1400
SiO ₂	48,46	55,55	56,38	46,31	44,20	46,43	54,39	50,61
CaO	28,29	19,34	22,33	41,02	36,44	30,14	29,24	34,21
K ₂ O	11,73	11,28	11,74	4,22	4,10	8,92	7,42	6,81
P ₂ O ₅	1,75	3,29	2,15	5,03	5,74	5,85	2,10	3,03
Total	90,24	89,47	92,34	96,58	91,07	91,34	93,13	94,44

23. Vergleich der experimentellen Daten mit natürlichen Ergebnissen

Minerale mit CaSiO_3 -Zusammensetzungen wurden als Einschlüsse in Diamanten aus São Luiz, Brasilien und Kankan, Guinea, gefunden (Harte et al., 1994, 1999, Hutchison, 1997, Joswig et al., 1999, Stachel et al., 2000). Analysen von natürlichen Ca-Silicat-Proben zeigen, daß es sich bei diesen Einschlüssen um chemisch sehr reine Phasen handelt. Der Gehalt an allen anderen Elementen außer SiO_2 und CaO ist geringer als 0,15 % (Wang et al. 2000).

Tabelle 21: Chemische Zusammensetzung von CaSiO_3 als natürliche Einschlüsse in Diamanten.

Oxyd	Kankan Diamanten: Stachel et al. (2000), Joswig et al. (1999)					São Luiz: Harte et al. (1999)		
	KK-32 CaSiO ₃	KK-44 Ca-Wal.	KK-9 CaSiO ₃	KK-66a CaSiO ₃	KK-87° CaSiO ₃	BZ97 CaSiPvk	BZ116B CaSiPvk	BZ252 CaSiPvk
P ₂ O ₅	0,20	<0,01	0,01	0,02	0,02	n.a.	n.a.	n.a.
SiO ₂	50,90	51,33	51,53	51,08	51,11	50,80	52,01	51,18
TiO ₂	0,02	0,01	0,02	0,07	0,07	0,00	0,05	0,06
Al ₂ O ₃	0,13	0,06	0,03	0,39	0,66	0,11	0,05	0,07
Cr ₂ O ₃	0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,03	0,00	0,01	0,03
FeO	0,14	0,04	0,08	0,07	0,10	0,08	0,08	0,16
MnO	0,09	0,02	0,07	0,04	0,05	0,04	0,00	0,06
NiO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,00	n.a.	0,02
MgO	0,09	0,03	0,07	0,08	0,09	0,09	0,46	0,14
CaO	47,47	47,70	47,28	47,07	45,80	48,71	46,94	48,43
SrO	0,21	0,21	0,06	0,73	0,85	n.a.	n.a.	n.a.
K ₂ O	0,10	0,07	0,07	0,07	0,05	n.a.	0,00	0,02
NaO	<0,02	0,03	0,01	0,43	0,73	0,02	0,04	0,01
Total	99,73	99,50	99,23	99,35	98,72	99,83	99,64	100,18

Die Beobachtungen an natürlichen Ca-Silikat-Einschlüssen, bei denen in Larnit höhere Gehalte an Kalium und Phosphor eingebaut werden, ist von den Experimenten bestätigt worden. Auch die Beobachtung, daß in den mit Larnit koexistierenden Si-Titanit nur sehr geringe Gehalte der Elemente eingebaut werden, konnte durch die Experimente bestätigt werden.

Tabelle 22: Chemische Zusammensetzung von Larnit und Si-Titanit als natürliche Einschlüsse in Diamanten.

Oxyd	Kankan Diamanten: Joswig (1999)		
	KK-32 Ca ₂ SiO ₄	KK-32 CaSi ₂ O ₅	KK-32 CaSi ₂ O ₅
P ₂ O ₅	0,54	0,08	0,13
SiO ₂	34,18	66,64	66,48
TiO ₂	≤0,01	0,15	0,15
Al ₂ O ₃	0,01	0,36	0,38
Cr ₂ O ₃	≤0,01	0,02	0,02
FeO	0,03	0,02	0,02
MnO	0,03	0,03	0,02
NiO	≤0,01	≤0,01	≤0,01
MgO	0,02	0,03	0,02
CaO	64,25	31,67	31,75
SrO	0,32	0,04	≤0,02
K ₂ O	0,28	≤0,01	≤0,01
NaO	0,06	≤0,02	≤0,02
Total	99,73	99,05	99,01

Als Ergebnis der Hochdruckexperimente beträgt die durchschnittliche maximale Löslichkeit in Ca-Perovskit 0,07% K₂O und 0,03% P₂O₅. Dies entspricht einer Konzentration von 313 ppm K bzw. 131 ppm P. Um diese experimentellen Werte mit den Konzentrationen im Unteren Erdmantel vergleichen zu können, werden ihnen Daten zur Elementkonzentration von Kalium und Phosphor im Primitiven Mantel von *McDonough & Sun* (1995) gegenübergestellt.

	ppm
Kalium	250
Phosphor	95

Zunächst werden die experimentellen Daten mit den Werten der natürlichen Konzentration des Primitiven Erdmantels unter der Annahme verglichen, daß der gesamte Untere Mantel aus Ca-Perovskit besteht. Demnach ist die maximale Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Perovskit in den Experimenten so hoch, daß das gesamte Phosphor des Mantels im Ca-Perovskit gelöst sein kann. Für das Kalium hingegen wäre mindestens eine weitere Phase notwendig, um das gesamte Kalium des Mantels aufzunehmen. Da der Untere Mantel jedoch nicht ausschließlich aus Ca-Perovskit besteht, wird eine andere Betrachtung herangezogen.

Die Hauptphasen des Unteren Mantels sind Mg-Perovskit (75%) und Ferroperiklas (15%). Als weitere Komponente wird neben Ca-Perovskit (5%) eine aluminiumreiche Phase (5%) angenommen. Da der modale Ca-Perovskit-Anteil im Unteren Mantel nur 5% der Gesamtzusammensetzung ausmacht, kann nicht das gesamte Kalium und Phosphor des Mantels in Ca-Perovskit eingebaut sein. Nach dieser Annahme muß im Unteren Mantel noch eine weitere kalium- und phosphorhaltige Phase existieren. In Betracht dafür kommt die aluminiumreiche Phase. Diese könnte einer Feldspat-Zusammensetzung KAlSi_3O_8 entsprechen.

Eine solche Komponente tritt bei den Bedingungen im Unteren Mantel als Hochdruckphase in Hollandit-Struktur auf. Als Einschluß in Diamanten wurde eine Phase mit dieser Feldspat-Zusammensetzung zusammen mit MgSiO_3 -Perovskit beschrieben (*Stachel et al., 2000*). Analysen zeigen eine Zusammensetzung mit 92,3 mol% Orthoklas und 7,6 mol% Albit. Als einzige Verunreinigung enthält diese Phase 0,15 Gew% P_2O_5 . Wenn diese Feldspat-Komponente noch höhere Gehalte an Phosphor aufnehmen kann, existiert eine Hochdruckphase, die als Träger von Kalium und Phosphor im Unteren Mantel in Betracht gezogen werden kann.

Verschiedene experimentelle Untersuchungen der aluminiumreichen Hochdruckphase wurden bereits durchgeführt (*Hirose et al., 1999, Yasuda et al., 1994, Ringwood, 1991*). Hochdruck-Experimente mit kaliumreichen Basalt-Zusammensetzungen zeigen, daß unter 200 kbar die entstehende Hollandit-Phase nahe der stöchiometrischen Zusammensetzung KAlSi_3O_8 liegt, während bei höheren Drücken die Phase Na- und Ca-reicher wird (*Wang & Takahashi, 1999*).

24. Zusammenfassung und Ausblick

Ca-Silikate als natürliche Einschlüsse in Diamanten sind so extrem selten und bislang wenig untersucht, daß der Weg, sie synthetisch herzustellen, um entsprechende Analysen durchführen zu können, gerechtfertigt wird. Um die Veränderungen über einen großen Druckbereich bis zu Bedingungen, die dem Unteren Erdmantel entsprechen, durchführen zu können, wurde ein neues Hochdrucklabor mit einer Multi-Anvil-Pressen aufgebaut. In dieses Labor sind viele Erfahrungen aus eigenen Experimenten und aus anderen Arbeitsgruppen eingeflossen, sodaß eine leistungsfähige Hochdruckanlage zur Verfügung steht. Kernstück dieses Hochdrucksystems ist der innere Hochdruckaufbau, wobei nicht ein bereits etablierter Hochdruckaufbau kopiert, sondern - durch das Integrieren der Vorzüge von unterschiedlichen Systemen - ein eigenständiger Hochdruckaufbau entwickelt wurde. Das System ist für weitere Ausbaumöglichkeiten vorbereitet, sodaß z. B. großvolumige Kapseln zusammen mit den Ceramcast-Oktaedern bis 80 kbar eingesetzt werden können, bzw. der maximale Druckbereich mit einem 10/4 mm Aufbau bis über 200 kbar ausgeweitet werden kann.

Die Untersuchung der Reaktionskinetik an den Ca-Silikatphasen stellt eine besondere Herausforderung dar. Aus vorangegangenen Experimenten und Untersuchungen ist die „nicht Quenchbarkeit“ von Ca-Perovskit und die Amorphisierung von Ca-Walstromit bekannt, sodaß sich die Untersuchungen mittels der herkömmlichen Hochdruckmethoden für diese Fragestellung als nachteilig erweisen. Dank der Zusammenarbeit mit dem „Material Science Laboratory“ am Synchrotron in Daresbury bot sich die Möglichkeit, *in situ* Hochdruckexperimente an den Ca-Silikatphasen durchzuführen. Es stand nur eine begrenzte Entwicklungszeit zur Verfügung, um die neuartige „fine-to-fine“ Geometrie zu entwickeln und zu erproben. Mit diesem Hochdruckaufbau ist es gelungen, *in situ* Hochdruckexperimente bei bis zu 150 kbar und 1400°C durchzuführen und dabei Ca-Perovskit zu kristallisieren. Mit den kleineren 10 mm MgO-Oktaedern und 5 bzw. 4 mm Truncation an den Wolframcarbid-Würfeln sind sogar bei gleicher Geometrie noch höhere Drücke realisierbar.

Zahlreiche Anregungen und Verbesserungen an diesem Aufbau sind herausgearbeitet worden, konnten aber nicht berücksichtigt oder erprobt werden. Grundsätzliche, systembedingte Voraussetzungen wie die geringe Strahlungsintensität und die Meßgeometrie müssen berücksichtigt werden.

Aufgrund der beschriebenen Schwierigkeiten und den überlagerten Beugungsspektren ist eine quantitative Auswertung der Spektren nur eingeschränkt möglich. Die Vielzahl der durchgeführten Experimente und deren Beobachtung ermöglicht aber eine Aussage zur Reaktionskinetik der Phasenumwandlung bei Ca-Silikaten. Die Disproportionsreaktion von Ca-Perovskit zu den zwei Phasen Larnit und Si-Titanit läuft sehr rasch ab, wo hingegen die Rekombinationsreaktion dieser beiden Phasen zu Ca-Walstromit kinetisch gehemmt und innerhalb von Stunden keine Umwandlung beobachtet werden konnte. Darüber hinaus bestätigen die eigenen Experimente ein Einsetzen der Amorphisierung von Ca-Perovskit bei

Drücken unterhalb von 10 kbar. Eine Amorphisierung von Ca-Walstromit wurde auch nach vollständiger Druckentlastung nicht beobachtet.

Werden die Beobachtungen der kinetischen Experimente der Phasenumwandlung an Ca-Silikaten auf die natürlichen Bedingungen bei der Diamantentstehung und deren Aufstiegsfad übertragen, spricht dies für ein Modell des raschen Aufstiegs aus dem Unteren Mantel bzw. der Übergangszone und einem Steckenbleiben im Oberen Mantel bei moderaten Drücken. Der Weg an die Erdoberfläche findet dann zu einem späteren Zeitpunkt ebenfalls mit schnellen Aufstiegs geschwindigkeiten statt.

Die Ergebnisse der Löslichkeits-Hochdruckexperimente von Kalium und Phosphor bestätigen die Beobachtungen, die an den natürlichen Ca-Silikateinschlüssen gemacht wurden. In dem Zweiphasenfeld, in dem Larnit zusammen mit Si-Titanit koexistiert, hebt sich vor allem die sehr hohe Löslichkeit von Kalium und Phosphor hervor. Zwar wurde bereits in den natürlichen Einschlüssen ein auffallend hoher Gehalt dieser Elemente beobachtet, die Experimente zur maximalen Löslichkeit zeigen jedoch, daß sich weitaus höhere Gehalte im Larnit lösen können. Für diese Phase trifft die gekoppelte Substitution von Kalium und Phosphor gegen Calcium und Silicium im Verhältnis 1 : 1 zu. Interessant ist zudem die offenbare Druckabhängigkeit der Löslichkeit in Larnit. Für eine geobarometrische Anwendung dieses Druckeffekts ist das Stabilitätsfeld mit nur 20 kbar relativ schmal, so daß der Druckgradient gering ist.

Die Titanit-Struktur erweist sich im Gegensatz dazu als nicht kompatibel für diese Elemente. In Si-Titanit werden nur extrem geringe Gehalte an Kalium und Phosphor eingebaut. In den natürlichen Einschlüssen wurden gleichermaßen geringe Gehalte nachgewiesen. Damit kann vom Erreichen der maximalen Löslichkeit in den natürlichen Proben ausgegangen werden.

Als potentieller Träger von Kalium und Phosphor in der Übergangszone ist die Phase Larnit. Sie kann sehr hohe Gehalte dieser Elemente aufnehmen, mit steigendem Druck nimmt die Löslichkeit jedoch ab.

Direkte Messungen der Löslichkeit an Ca-Perovskit liegen bislang nicht vor. Die Experimente an der unteren Stabilitätsgrenze zeigen sehr geringe Gehalte an Kalium und Phosphor. Eine Substitution in dieser sehr dichten Struktur findet nicht statt. Die geringe Löslichkeit in Ca-Perovskit entspricht nicht dem erwarteten Ergebnis. Diese Phase galt bislang als möglicher Träger von Kalium und Phosphor im Unteren Mantel.

Wenn davon ausgegangen wird, daß Einschlüsse, in denen Larnit und Si-Titanit nachgewiesen werden, möglicherweise ehemals Ca-Perovskit gewesen sind und damit eine Herkunft aus dem Unteren Mantel haben, so sprechen die hohen Gehalte an Kalium und Phosphor in Larnit gegen diese Annahme. Ein Einschluß, der als Ca-Perovskit im Unteren Mantel kristallisiert ist, kann nicht die großen Mengen an Kalium und Phosphor einbauen, wie sie dann im Larnit als direkte Umwandlungsphase nachgewiesen werden. Möglicherweise sind Einschlüsse, die hohe Gehalte an Kalium und Phosphor zeigen, in dem Zweiphasenstabilitätsfeld Larnit/Si-Titanit kristallisiert, und ein Hinweis darauf, daß sie kein Disproportionsprodukt aus vormaligem Ca-Perovskit sind.

Bislang ungeklärt bleibt die Frage, ob mit höherem Druck die Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Perovskit zunimmt. Wenn eine Druckabhängigkeit der Löslichkeit vorliegt, würde dies dafür sprechen, daß die Diamanten mit Ca-Perovskit-Einschlüssen aus dem Unteren Mantel stammen und nicht aus der Übergangszone. Die Annahme der Herkunft dieser speziellen Diamantparagenese aus dem Unteren Mantel wird auch durch das Auftreten von Ferro-Periklas und Stichovit zusammen mit Ca-Perovskit im gleichen Diamantkristall bekräftigt.

Zukünftige Experimente bei höheren Drücken könnten die Frage klären, ob bei einer Druckerhöhung eine Zunahme der Löslichkeit in Ca-Perovskit beobachtet wird. Eine beachtliche Zunahme der Löslichkeit mit dem Druck würde das Modell der Herkunft der Ca-Silikateinschlüsse aus dem Unteren Mantel stützen.

Die Löslichkeit von Kalium und Phosphor in Ca-Walstromit zeigt sowohl in den natürlichen Einschlüssen als auch in den Experimenten mittlere Gehalte dieser Elemente an. Abweichend von den Beobachtungen in den Einschlüssen ist jedoch der erhöhte Kaliumgehalt, der nicht den erwarteten stöchiometrischen Austausch von 1 : 1 wiedergibt. Untersuchungen an natürlichen Ca-Walstromit als Einschlüsse in Diamanten werden zukünftig von besonderem Interesse sein, da diese Einschlüsse entsprechend häufiger auftreten und als Probenmaterial vorliegen.

Weitere Experimente im Ca-Walstromit-Stabilitätsfeld mit unterschiedlichen Gehalten an Spurenelementen und entsprechenden Strukturuntersuchungen können die Frage der Stabilität bzw. der Amorphisierung klären. Ein unmittelbares Amorphisieren von Ca-Walstromit nach der Druckentlastung wird nicht beobachtet und auch die energiereiche Strahlung der Mikrosonde bzw. des Synchrotrons hat keine Amorphisierung zur Folge. Beim Bestrahlen mit der sehr energiereichen Strahlung bei den TEM-Untersuchungen zeigt sich jedoch, daß Ca-Walstromit nicht sehr stabil ist und innerhalb weniger Minuten amorphisiert. Die TEM-Untersuchungen weisen auf mögliche Polymorphe von Ca-Walstromit hin. Wenn sich unterschiedliche Polymorphe nachweisen lassen, ist von abweichenden Löslichkeiten und unter Umständen anderen Einbaumechanismen in den Phasen auszugehen.

25. Literaturverzeichnis

- Akaogi M., Yano M., Tejima Y., Iijima M., Kojitani H. (2004): High-pressure transitions of diopside and wollastonite: phase equilibria and thermochemistry of $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, CaSiO_3 and CaSi_2O_5 - CaTiSiO_5 system. *Phys. Earth Planet. Int.* **143-144**, 145-156.
- Angel R.J. (1997): Transformation of fivefold-coordinated silicon to octahedral silicon in calcium silicate, CaSi_2O_5 . *Amer. Mineral.* **82**, 836-839.
- Angel R.J., Ross N.L., Seifert F., Fliervoet T.F. (1997): Structural characterization of pentacoordinate silicon in a calcium silicate. *Nature* **384**, 441-444.
- Barbier J., Hyde B.G. (1985): The structures of the polymorphs of dicalcium silicate, Ca_2SiO_4 . *Acta Cryst.* **B41**, 383-390.
- Barnes P., Fentiman C.H., Jeffery J.W. (1980): Structurally related dicalcium silicate phases. *Acta Cryst.* **A36**, 353-356.
- Barrett R.L., McCaughey W.J. (1942): The system $\text{CaO-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. *Amer. Mineral.* **27**, 680-695.
- Birch F. (1986): Equation of state and thermodynamic parameters of NaCl to 300 kbar in high temperature domain. *J. Geophys. Res.* **91**, 4949-4954.
- Boyd F.R., England J.L. (1960): Apparatus for phase equilibrium measurements up to 50 kilobars and temperatures to 1750 °C. *J. Geophys. Res.* **65**, 741-748.
- Bredig M.A. (1943): Phase relations in the system calcium orthosilicate-orthophosphate. *Amer. Mineral.* **28**, 594-601.
- Brey G.P., Weber R., Nickel K.G. (1990): Calibration of a Belt Apparatus to 1800 °C and 6 GPa. *J. Geophys. Res.* **95**, 15 603- 15 610.
- Bulatov V.K. (1989): High-temperature salt cell for experiments at piston-cylinder apparatus. *Geokhimiya* **6**, 876-881.
- Bursill L.A., Glaisher R.W. (1985): Aggregation and dissolution of small and extended defect structures in type Ia diamond. *Amer. Mineral.* **70**, 608-618.
- Chen M., Sharp T.G., El Goresy A., Wopenka B., Xie X. (1996): The high-pressure assemblage majorite-pyrope solid solution + magnesiowüstite: A new constraint on high pressure and temperature history of shock veins in chondrites. *Science* **271**, 1570-1573.
- Corgne A., Wood B.J. (2005): Trace element partitioning and substitution mechanisms in calcium perovskites. *Contr. Mineral. Petrol.* **149**, 85-97.
- Cruikshank D.W. (1964): Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. X. $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. *Acta Cryst.* **17**, 685-686.
- Czaya R. (1971): Refinement of the structure of $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$. *Acta Cryst.* **B27**, 848-849.

- Eberhard E., Fröhlich A., Rahman S.H. (1991): The crystallographic orientation-relationship between β - and γ - Ca_2SiO_4 determined by HRTEM. *Neues Jahrbuch Miner. Abh.* **163**, 87-92.
- Essene E. (1974): High-pressure transformations in CaSiO_3 . *Contr. Mineral. Petrol.* **45**, 247-250.
- Eysel W., Hahn T. (1963): Polymorphie und Mischkristallbildung im System Ca_2GeO_4 - Ca_2SiO_4 . *Neues Jahrbuch Miner. Mh.*, 137-139.
- Eysel W., Hahn T. (1970): Polymorphism and solid solution of Ca_2GeO_4 and Ca_2SiO_4 . *Z. Krist.* **131**, 322-341.
- Eysel W., Hahn T. (1970): Polymorphism and solid solution of Ca_3GeO_5 and Ca_3SiO_5 . *Z. Krist.* **131**, 40-59.
- Finger L.W., Hazen R.M. (1991): Crystal chemistry of six-coordinated silicon: A key to understanding the earth's deep interior. *Acta Cryst.* **B47**, 561-580.
- Fitz Gerald J.D., Ringwood A.E. (1991): High pressure rhombohedral perovskite phase $\text{Ca}_2\text{AlSiO}_{5.5}$. *Phys. Chem. Minerals* **18**, 40-46.
- Foster W.R. (1968): Comment on the Ca_2SiO_4 phase diagram. *J. Amer. Ceram. Soc.* **51**, 353-354.
- Gasparik T. (1990): A thermodynamic Model for the enstatite-diopside join. *Amer. Mineral.* **75**, 1080-1091.
- Gasparik T. (1990): Phase relation in the transition zone. *J. Geophys. Res.* **95**, 15 751- 15 769.
- Gasparik T., Parise J.B., Eiben B.A., Hriljac J.A. (1995): Stability and structure of a new high-pressure silicate, $\text{Na}_{1.8}\text{Ca}_{1.1}\text{Si}_6\text{O}_{14}$. *Amer. Mineral.* **80**, 1269-1276.
- Gasparik T., Wolf K., Smith C.M. (1994): Experimental determination of phase relations in the CaSiO_3 system from 8 to 15 GPa. *Amer. Mineral.* **79**, 1219-1222.
- Gasparik T. (1996): Melting experiments on the enstatite-diopside join at 70-224 kbar, including the melting of diopside. *Contr. Mineral. Petrolo.* **79**, 1219-1222.
- Gautron L., Kesson S.E., Hibberson W.O. (1996): Phase relations for $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (anorthite composition) in the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ at 14 GPa. *Phys. Earth Planet. Int.* **97**, 71-81.
- Getting I.C., Kennedy G.C. (1970): Effect of pressure on the emf of chromel-alumel and platinum-platinum 10% rhodium thermocouples. *J. Appl. Phys.* **41**, 4552-4562.
- Ghosh S.N., Bhaskara Rao P., Paul A.K., Raina K. (1979): the chemistry of dicalcium silicate mineral. *J. Mat. Sci.* **14**, 1554-1566.

- Giardini A.A., Tydings J.E., Levin S.B. (1960): A very high pressure-high temperature research apparatus and the synthesis of diamond. *Amer. Mineral.* Vol. **45**, 217-221.
- Glasser L.S., Glasser F.P. (1968): The crystal structure of walstromite. *Amer. Mineral.* **53**, 9-13.
- Griffin W.L., Gurney J.J., Ryan C.G. (1992): Variation in trapping temperatures and trace elements in peridotite suite inclusions from African diamonds: evidence for two inclusion suites and implications for lithosphere stratigraphy. *Contr. Mineral. Petrol.* **110**, 1-15.
- Hanic F., Kamarad J., Stracelsky J. Kapralik I. (1987): The P-T diagram of Ca₂SiO₄. *Brit. Ceram. Trans. J.* **86(6)** 194-198.
- Hannemann H.T., Strong H.M. (1966): Pressure dependence of the emf of thermocouples. *J. Appl. Phys.* **37**, 612-614.
- Hamilton D.L., Henderson C.M.B. (1968): The preparation of silicate compositions by gelling method. *Mineral. Mag.* **36**, 832-838.
- Harris J.W. (1968a): The recognition of diamond inclusions. *Industrial Diamond Review* **28**, Part 1: Syngenetic mineral inclusions. 402-410, Part 2: Epigenetic mineral inclusions. 558-561.
- Harris J.W. (1968b): The relative orientation of solid mineral inclusions in diamonds. *Mineralogical Society, Intern. Mineral. Assoc. (Cambridge 1966)* 163-168.
- Harris J.W., Gurney J.J. (1979): Inclusions in diamonds. In J.E. Field (Editor), *The properties of diamond*. Academic Press, London pp. 555-591.
- Harris J.W., Hutchinson M.T., Hursthouse M., Light M., Harte B. (1997): A new tetragonal silicate mineral occurring as inclusions in lower mantle diamonds. *Nature* **387**, 486-488.
- Harte B. and Harris J.W. (1993): Lower mantle inclusions in diamonds. *EUG Abstract Volume*, p. 101.
- Harte B. and Harris J.W. (1994): Lower mantle associations preserved in diamonds. *Mineral. Mag.* **58A**, 384-385.
- Harte B., Hutchison M.T., Harris J.W. (1994): Trace element characteristics of lower mantle: an iron probe study of inclusions in diamonds from Sao Luiz, Brasil. *Mineral. Mag.* **58A**, 386-387.
- Harte B. and Harris J.W., Hutchison M.T., Watt G.R., Wilding M.C. (1999): Lower mantle mineral associations in diamonds from Sao Luiz, Brazil. in: Fei Y., Bertka C., Mysen B.O. (Eds.), *Mantle Petrology: Field Observations and High Pressure Experimentation: A Tribute to Francis R. (Joe) Boyd*, The Geochemical Society, Houston, *Geochem. Soc. Spec. Publ. No. 6*, 125-153.
- Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W. (1996): High-pressure framework silicates. *Science* **272**, 1769-1771.

- Hazen R.M., Downs R.T., Finger L.W., Conrad P.G. (1994): Crystal chemistry of Ca-bearing majorite. *Amer. Mineral.* **79**, 581-584.
- Hemley R.J., Jackson M.D., Gordon R.G. (1987): Theoretical study of the structure, lattice dynamics, and equations of state of perovskite-type MgSiO_3 and CaSiO_3 . *Phys. Chem. Minerals* **14**, 2-12.
- Hemley R.J. ed. (1998): Ultrahigh pressure mineralogy: physics and chemistry of the earth's deep interior. *Review in Mineralogy* **37**, 671 pp.
- Hirose K., Fei Y., Ma Y., Mao H-K. (1999): The fate of subducted basaltic crust in the earth's lower mantle. *Nature* **397**, 53-56.
- Huang W., Wyllie P.J. (1975): Melting and subsolidus phase relationships for CaSiO_3 to 35 kilobars pressure. *Amer. Mineral.* **60**, 213-217.
- Hutchison M.T. (1997): Constitution of the deep transition zone and lower mantle shown by diamonds and their inclusions. Ph.D. thesis, University of Edinburgh.
- Ireland T.R., Rudnick R.L., Spetsius Z. (1994): Trace elements in diamond inclusions from eclogites reveal link to Archean granites. *Earth Planet. Sci. Let.* **128**, 199-213.
- Irifune T., Ringwood A. E. (1993): Phase transformations in subducted oceanic crust and buoyancy relationships at depths of 600-800 km in the mantle. *Earth Planet. Science Let.* **117**, 101-110.
- Irifune T., Susaki J., Yagi T., Sawamoto H. (1989): Phase transformations in diopside $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ at pressures up to 25 GPa. *Geophys. Res. Let.* **16**, 187-190.
- Jost K.H., Ziemer B., Seydel R. (1977): Redetermination of the structure of β -Dicalcium silicate. *Acta Cryst.* **B33**, 1696-1700.
- Joswig W., Paulus E.F., Winkler B., Milan V. (2003): The crystal structure of CaSiO_3 -walsstromite, a special isomorph of wollastonite-II. *Z. Krist.* **218**, 811-818.
- Joswig W., Stachel T., Harris J.W., Baur W.H., Brey G.P. (1999): New Ca-silicate inclusions in diamonds-tracers from the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Let.* **173**, 1-6.
- Kato T., Ringwood A.E., Irifune T. (1988): Constraints on element coefficients between MgSiO_3 perovskite and liquid determined by direct measurements. *Earth Planet. Sci. Let.* **90**, 65-68.
- Kanzaki M., Stebbins J.L. Xue X. (1991): Characterisation of quenched high pressure phases in CaSiO_3 system by XRD and ^{29}Si NMR. *Geophys. Res. Let.* **18**, 463-466.
- Katsura T., Sato K., Ito E. (1998): Electrical conductivity of silicate perovskite at lower-mantle conditions. *Nature* **395**, 493-495.

- Kazak V.F., Domanskii A.I., Boikova A.I., Ilyukhin V.V., Belov N.V. (1975): Crystal chemical aspect of the polymorphic transformations of dicalcium silicate. *Sov. Phys. Crystallogr.* **19**, 733-736.
- Kennedy G.C., Mori P.N. (1962): The pressure of some solid-solid transition. *J. Geophys. Res.* **67**, No 2, 851-856.
- Keppler U. (1968): S-Phase und Verbindung Ca_5PS , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_2\text{SiO}_4$. *N. Jahrbuch f. Mineralogie, Mh*, 320-330.
- Kesson S.E., fitz Gerald J.D. (1991): Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr_2O_3 between magnesian silicate perovskite and magnesiowüstite: implications for the origin of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Let.* **111**, 229-240.
- Kinomura N., Kume S., Koizumi M. (1975): Synthesis of $\text{K}_2\text{SiSi}_3\text{O}_9$ with silicon in 4- and 6-coordination. *Mineral. Mag.* **40**, 401-404.
- Knoche R., Angel R.J., Seifert F., Fliervoet T.F. (1998): Complete substitution of Si for Ti in titanite $\text{Ca}(\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x)^{\text{VI}}\text{Si}^{\text{IV}}\text{O}_5$. *Amer. Mineral.* **83**, 1168-1175.
- Koito S., Akaogi M., Kubota O., Suzuki T. (2000): Calorimetric measurements of perovskites in the system CaTiO_3 - CaSiO_3 and experimental and calculated phase equilibria for high-pressure dissociation of diopside. *Phys. Earth Planet. Inter.* **120**, 1-10.
- Kojitani H., Navrotsky A., Akaogi M. (2001): Calorimetric study of perovskite solid solutions in the CaSiO_3 - CaGeO_3 system. *Phys. Chem. Miner.* **28**, 413-420.
- Kubicki J.D., Hemley R.J., Hofmeister A.M. (1992): Raman and infrared study of pressure-induced structural changes in MgSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and CaSiO_3 glasses. *Amer. Mineral.* **77**, 258-269.
- Kubo A., Suzuki T., Akaogi M. (1997): High pressure phase equilibria in the system CaTiO_3 - CaSiO_3 : stability of perovskite solid solution. *Phys. Chem. Minerals* **24**, 488-494.
- Kudoh Y., Kanzaki M. (1996): Structure and crystal chemistry of CaSi_2O_5 synthesized at 1500°C and 10GPa: A new high pressure calcium silicate with five-coordinated silicon. *Acta Cryst.* **A52** Suppl: C-317.
- Kudoh Y., Kanzaki M. (1998): Crystal chemical characteristics of α - CaSi_2O_5 , a new high pressure calcium silicate with five-coordinated silicon synthesized at 1500°C and 10 GPa. *Phys. Chem. Minerals* **25**, 429-433.
- Kunz M., Xirouchakis D., Lindsley D.H., Häusermann D. (1996): High-pressure phase transition in titanite (CaTiOSiO_4). *Amer. Mineral.* **81**, 1527-1530.
- Leienweber K., Grzechnik A., Voorhess M., Navrotsky A., Yao A., McMillan P.F. (1997): Structural variation in $\text{Ca}(\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x})\text{O}_3$ perovskites ($1 > x > 0.65$) and the ordered phase $\text{Ca}_2\text{TiSiO}_6$. *Phys. Chem. Minerals* **24**, 528-534.

- Lindsley D.H. (1980): Phase equilibria of pyroxenes at pressure >1 atmosphere. *Pyroxenes, Reviews in mineralogy*, volume **7**, 289-339.
- Liu L. (1980): Phase relations in the system diopside-jadeite at high pressures and high temperatures. *Earth Planet. Sci. Let.* **47**, 398-402.
- Liu L., Ringwood A.E. (1975): Synthesis of a perovskite-type polymorph of CaSiO₃. *Earth Planet. Sci. Let.* **28**, 209-211.
- Lloyd E.C. (1971): Editorial introduction and summary to: Accurate characterization of the high-pressure environment. U.S. Bureau Standards Special Publication **326**, 1-3.
- Mao H.K., Chen L.C., Hemley R.J., Jephcoat A.P., Wu Y. (1989): Stability and equation of state of CaSiO₃-perovskite to 134 GPa. *J Geophys. Res. Let.* **94**, 17 889-17 894.
- McCammon A.U., Hutchison C., Harris J.W. (1997): Ti-Ferric iron content of mineral inclusions in diamonds from Sao Luiz: A view into lower mantle. *Science* **278**, 434-436.
- McDonough W.F., Sun S.S. (1995): The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253.
- Meyer H.O.A. (1967): Inclusions in diamond. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* **66**, 446-450.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R. (1968): Inclusions in diamond. *Carnegie Inst. Washington Yearbook* **67**, 130-135.
- Meyer H.O.A., Boyd F.R. (1972): Composition and origin of crystalline inclusions in natural diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 1255-1273.
- Midgley C.M. (1952): The crystal structure of β dicalcium silicate. *Acta Cryst* **5**, 307-312.
- Moore R.O., Gurney J.J. (1985): Pyroxene solid solution in garnets included in diamonds. *Nature* **318**, 553-555.
- Morishima H., Kato T., Suto M., Ohtani E., Urakawa S., Utsumi W., Shimomura O., Kikegawa T. (1994): The phase boundary between α - and β -Mg₂SiO₄ determined by in Situ X-ray observation. *Science* **265**, 1202-1203.
- Nassau K. (1980): *Gems made by man*. Gemological Institute of America, Santa Monica.
- Neuhaus A. (1954): Über die Synthese des Diamanten. *Angew. Chem.* **66**, Nr. 17/18, 525-536.
- Neuhaus A. (1961): Natürliche Genesis und künstliche Synthese der Diamanten und ihr geochemischer Aspekt. *Freiberger Forsch.-Heft* **C102**, 20-47.
- Neuhaus A. (1963): Synthese und Stoffzustände im Bereich hoher und höchster Drucke. *Umschau in Wissenschaft und Technik* **17**, 521-525.

- Neuhaus A., Meyer H.J. (1957): Die Synthese des Diamanten II. *Angew. Chem.* **69**, Nr. 17, 551-557.
- O'Daniel H., Tscheischwili L. (1942): Zur Struktur von γ -Ca₂SiO₄ und Na₂BeF₄. *Z. Krist.* **104**, 124-141.
- Remy C., Guyot F., Madon M. (1995): High pressure polymorphism of Dicalcium silicate Ca₂SiO₄. A transmission electron microscopy study. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 419-427.
- Richet P., Mao H.K., Bell P.M. (1989): Bulk moduli of magnesiowüstites from static compression measurements. *J. Geophys. Res.* **94**, 3037-3045.
- Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. (1991): Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and CaSiO₃ glass and liquid. *Euro. J. Mineral.* **3**, 475-484.
- Ringwood A.E. (1991): Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 2083-2110.
- Ringwood A.E. (1994): Role of the transition zone and 660km discontinuity in mantle dynamics. *Phys. Earth Planet. Int.* **86**, 5-24.
- Ringwood A.E., Major A. (1967): Some high-pressure transformations of geophysical significance. *Earth Planet. Sci. Let.* **2**, 106-110.
- Ringwood A.E., Major A. (1971): Synthesis of majorite and other high pressure garnets and perovskites. *Earth Planet. Sci. Let.* **12**, 411-418.
- Ringwood A.E., Reid A.F. (1968): High pressure polymorphs of olivines: The K₂NiF₄ type. *Earth Planet. Sci. Let.* **5**, 67-70.
- Saalfeld H. (1971): Kristallchemische Untersuchungen im System Ca₂SiO₄-Ca₃(PO₄)₂. Beitrag zur Frage der Diadochie des Siliciums und Phosphors. *Z. Krist.* **133**, 396-404.
- Saalfeld H. (1975): X-ray investigation of single crystals of β -Ca₂SiO₄ (Larnite) at high temperatures. *Amer. Mineral.* **60**, 824-827.
- Schoenitz M., Navrotsky A., Ross N. (2001): Enthalpy of formation of CaSi₂O₅, a quenched high-pressure phase with pentacoordinate silicon. *Phys. Chem. Minerals* **28**, 57-60.
- Segnit E.R. (1950): New data on the slag-minerals nagelschmidite and steadite. *Mineral. Mag.* **29**, 173-190.
- Serghiou G., Zerr A., Chudinovskikh L., Bohler R. (1995): The coesite-stishovite transition in a laser-heated diamond cell. *Geophys. Res. Let.* **22**, No 4, 441-444.
- Sharp T.G., Lingemann C.M., Dupas C., Stöffler D. (1997): Natural occurrence of MgSiO₃-ilmeneite and amorphized MgSiO₃-perovskite in a shocked L chondrite. *Science* **277**, 353-355.

- Sherman D.M. (1993): Equation of state, elastic properties, and stability of CaSiO₃ perovskite: First principles (periodic Hartree-Fock) results. *J. Geophys. Res.* **98**, 19 795-19 805.
- Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M., Koivula J.I., Fryer C.W., Kane R.E., (1986): The gemological properties of the Sumitomo gem-quality synthetic yellow diamonds. *Gem & Gemology* **22**, No. 4, 192-208.
- Shigley J.E., Fritsch E., Stockton C.M., Koivula J.I., Fryer C.W., Kane R.E., Hargett D.R., Welch C.W. (1987): The gemological properties of the De Beers gem-quality synthetic diamonds. *Gem & Gemology* **23**, No.4, 187-206.
- Shim S-H., Duffy T.S., Shen G. (2000): The stability and P-V-T equation of state of CaSiO₃ perovskite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res.* **105**, 26955-25968.
- Shimizu N., Richardson S.H. (1987): Trace element abundance patterns of garnet inclusions in peridotite-suite diamonds. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 755-758.
- Shimizu N., Sobolev N.V. (1995): Young peridotitic diamonds from the Mir kimberlite pipe. *Nature* **375**, 394-397.
- Smith D.K., Majumdar A., Ordway F. (1965): The crystal structure of γ -Dicalcium silicate. *Acta Cryst.* **18**, 787-795.
- Sobolev N., Yefimova E., Koptil V., Lavrent'yev Y. Sobolev V. (1976): Inclusions of coesite, garnet and omphacite in diamonds of Yakutia-first find of coesite paragenesis. *Trans. Dokl. USSR Acad. Sci. Earth Sci. Sec.* **230**, 1443-1444.
- Sobolev N. (1977): Deep-seated inclusions in kimberlites and the problem of the composition of the upper mantle. (Übersetzung der russischen Edition, 1974) AGU, Washington 279 pp.
- Sobolev N.V., Snyder G.A., Taylor L.A., Keller R.A., Yefimova E.S., Sobolev V.N., Shimizu N. (1998): Extreme Chemical Diversity in the Mantle during Eclogitic Diamond Formation: Evidence from 35 Garnet und 5 Pyroxene Inclusions in a Single Diamond. *Intern. Geology Review* **40**, 567-578.
- Speer J.A. Gibbs G.V. (1976): The crystal structure of synthetic titanite, CaTiOSiO₄, and the domain textures of natural titanites. *Amer. Mineral.* **61**, 238-247.
- Stachel T., Harris J.W. (1997a): Syngenetic inclusions in diamond from the Birim Field (Ghana) – a deep peridotitic profile with a history of depletion and re-enrichment. *Contrib. Mineral. Petrol.* **127**, 336-352.
- Stachel, T., Harris J.W. (1997b): Diamond precipitation and mantle metasomatism – evidence from the trace element chemistry of silicate inclusions in diamonds from Akwatia, Ghana. *Contrib. Mineral. Petrol.* **129**, 143-154.
- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P. (1999): REE patterns of peridotitic and eclogitic inclusions in diamonds from Mwadui (Tanzania). *Proceedings of the Seventh International Kimberlite Conference.*

- Stachel T., Harris J.W., Brey G.P., Joswig W. (2000): Kankan diamonds (Guinea) II: lower mantle inclusion parageneses. *Contrib. Mineral. Petrol.* **140**, 16-27.
- Stachel T., (2000): Einschlüsse in Diamanten – “Bohrlöcher” in den Tiefen Erdmantel. *Mitt. Österr. Miner. Ges.* **145** 31-37.
- Strong H.M., Wentorf R.H. (1972): The growth of large diamond crystals. *Die Naturwissenschaften* **59**, Heft 1, 1-7.
- Suzuki J., Akaogi M., Akimoto S., Shimomura O. (1985): Garnet-Perovskite transformation in CaGeO_3 . In-Situ X-ray measurements using synchrotron radiation. *Geophys. Res. Lett.* **12**, No 10, 729-732.
- Suzuki A., Ohtani E., Morishima H., Kubo T., Kanbe Y., Kondo T., Okada T., Terasaki H., Kato T., Kikegawa T. (2000): In situ determination of the phase boundary between wadsleyite and ringwoodite in Mg_2SiO_4 . *Geophys. Res. Lett.* **27**, 803-806.
- Swamy V., Dubrovinsky L.S. (1997): Thermodynamic data for the phases in the CaSiO_3 system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, No.6, 1181-1191.
- Tamai H., Yagi T. (1989): High-pressure and high-temperature phase relation in CaSiO_3 and $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ and elasticity of perovskite-type CaSiO_3 . *Phys. Earth Planet. Inter.* **54**, 370-377.
- Taylor M., Brown G.E. (1976): High-temperature structural study of the $\text{P}2_1/a \leftrightarrow \text{A}2/a$ phase transition in synthetic titanite, CaTiSiO_5 . *Amer. Mineral.* **61**, 435-447.
- Taylor L.A., Snyder G.A., Crozaz G., Sobolev V.N., Yesimova E.S., Sobolev N.V. (1996): Eclogitic inclusions in Diamonds: Evidence of complex mantle processes over time. *Earth Planet. Sci. Lett.* **142**, 535-551.
- Thompson R.N. (1975): Is upper-mantle phosphorus contained in sodic garnet? *Earth Planet. Sci. Lett.* **26**, 417-424.
- Trojer F.J. (1967): Crystal structure of parawollastonite. *Naturwissenschaften* **54**, 536.
- Trojer F.J. (1968): The crystal structure of a high-pressure polymorph of CaSiO_3 . *Naturwissenschaften* **55**, 442.
- Trojer F.J. (1968): The crystal structure of parawollastonite. *Z. Krist.* **127**, 291-308.
- Trojer F.J. (1969): The crystal structure of a high-pressure polymorph of CaSiO_3 . *Z. Krist.* **130**, 185-206.
- Walker D., Carpenter M.A., Hitch C.M. (1990): Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments. *Amer. Mineral.* **75**, 1020-1028.
- Walker D., (1991): Lubrication, gasketing and precision in multianvil experiments. *Amer. Mineral.* **76**, 1092-1100.

- Walter M.J., Thibault Y., Wei K., Luth R.W. (1995): Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus. *Can. J. Phys.* **73**, 273-286.
- Wang W.Y., Takahashi E. (1999): Subsolidus and melting experiments of a K-rich basaltic composition to 27 GPa: Implication for the behavior of potassium in the mantle. *Amer. Mineral.* **84**, 357-361.
- Wang Y., Weidner D.J. (1994): Thermoelasticity of CaSiO₃ perovskite and implications for the lower mantle. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 895-898.
- Wang Y., Weidner D.J., Guyot F. (1994): Thermal equation of state of CaSiO₃ perovskite. *J. Geophys. Res.* **101**, 661-672.
- Wang W., Gasparik T., Rapp R.P. (2000): Partitioning of rare earth elements between CaSiO₃ perovskite and coexisting phases: constraints on the formation of CaSiO₃ inclusions in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **181**, 291-300.
- Warren M.C., Redfern S.A.T., Angel R. (1999): Change from sixfold to fivefold coordination of silicate polyhedra: Insight from first-principles calculations of CaSi₂O₅. *Phys. Rev. B* **59**, 9149-9154.
- Wenk H.R. (1969): Polymorphism of wollastonite. *Contr. Mineral. and Petrol.* **22**, 238-247.
- Wentorf R.H. (1966): Solution of Carbon at high pressure. *Berichte der Bunsengesellschaft* Bd. **70**, Nr. 9/10, 975-982.
- Wentzcovitch R.M., Ross N.L., Price G.D. (1995): Ab initio study of MgSiO₃ and CaSiO₃ perovskites at lower-mantle pressures. *Phys. Earth Planet. Int.* **90**, 101-112.
- Weston R.M., Rogers P.S. (1976): Anisotropic thermal expansion characteristics of wollastonite. *Mineral. Mag.* **40**, 649-651.
- Wilks J., Wilks E. (1991): *Properties and Applications of Diamond*. Butterworth-Heinemann Ltd. Oxford.
- Xirouchakis D., Fritsch S., Putman R.L., Navrotsky A., Lindsley D.H. (1997). Thermochemistry and the enthalpy of formation of synthetic end-member (CaTiSiO₅) titanite. *Amer. Mineral.* **82**, 754-759.
- Yagi T., Akimoto S. (1976): Direct determination of coesite-stishovite transition by in situ X-ray measurements. *Tectonophysics* **35**, 259-270.
- Yagi T., Akaogi M., Shimomura O., Suzuki T., Akimoto S. (1987): In situ observation of olivine-spinel phase transformation in Fe₂SiO₄ using synchrotron radiation. *J. Geophys. Res.* **92**, 6207-6213.
- Yamanaka T., Mori H. (1981): The structure and polytypes of α -CaSiO₃ (Pseudowollastonite). *Acta Cryst.* **B37**, 1010-1017.
- Yang H., Prewitt C.T. (1999): Crystal structure and compressibility of a two-layer polytype of pseudowollastonite (CaSiO₃). *Amer. Mineral.* **84**, 1902-1905.

- Yasuda A., Fujii T. (1994): Melting phase relations of an anhydrous mid-ocean ridge basalt from 3 to 20 Gpa: Implications for the behavior of subducted oceanic crust in the mantle. . J. Geophys. Res. **99**, 9401-9414.
- Zerr A., Serghiou G., Boehler R. (1997): Melting of CaSiO_3 perovskite to 430 kbar and first in-situ measurements of lower mantle eutectic temperatures. Geophys. Res. Let. **24**, 909-912.
- Zhu H., Newton R.C., Kleppa O.J. (1994): Enthalpy of formation of wollastonite (CaSiO_3) and anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) by experimental phase equilibrium measurements and high-temperature solution calorimetry. Amer. Mineral. **79**, 134-144.

26. Danksagung

Es liegt nun eine „tonnenschwere“ Arbeit vor - tonnenschwer die Anlage, die wir aufgebaut haben, noch viel tonnenschwerer der Druck, den wir damit erzeugen können und tonnenschwer die Last, die auf den Erdschichten liegt, in die wir nun vordringen können. Möglich wurde dieses durch die Kraftanstrengungen derer, die mich hierbei unterstützt haben; dafür bedanke ich mich bei allen.

An erster Stelle möchte ich Gerhard Brey danken. Er hat es verstanden, eine Arbeitsgruppe um mich herum aufzubauen, in der nicht nur das Arbeiten Freude machte, sondern mich gerne im Institut sein ließ. Er hat mich für dieses faszinierende Thema begeistert und oft viel früher die Nützlichkeit der Ergebnisse gesehen.

Wohl nur selten hat man das Glück mit einem Doktorand so eng zusammenarbeiten zu dürfen und in ihm mehr als nur einen Kollegen zu finden. Vielen Dank Stephan Buhre für ALLES.

Ganz besonderem Dank auch Daniel Röhnert. Er hat mich nicht nur freundschaftlich im Institut aufgenommen, sondern hat sich auch in problematischen Zeiten für mich eingesetzt. Vielen Dank für die vielen Hexereien im Keller.

Für Einweisung und Unterstützung bei den Mikrosondenanalysen danke ich Heidi Höfer, die immer einige Prozepte herauskitzeln konnte. Ihren Anteil nur darauf zu reduzieren, wäre aber unzulänglich, war die Zusammenarbeit mit ihr doch mehr, nicht zu vergessen der Spaß, für den sie in der Runde sorgte.

Von der technischen Seite konnte ich immer auf Unterstützung und Zusammenarbeit bauen. Besonderen Dank gilt hier Thomas Kautz, der aufgrund seiner akribischen Vorbereitung und Planung maßgeblich für den erfolgreichen Aufbau der Multi-Anvil-Pressen verantwortlich ist.

Für die spiegelglatte Politur bei der Schliffpräparation bedanke ich mich bei Jan Heliosch und für die meisterlichen Tipps und Hilfen bei Franz Kneissl. Manfred Zeuss wird mir in guter Erinnerung bleiben.

Stets begleitend war Frank Brenker, den ich anfangs nur sporadisch traf. Mit dem Fortlauf der Arbeit und unserem tieferen Einstieg in die Diamanteinschluß-Thematik konnte ich dann intensiver mit ihm diskutieren und schließlich durfte ich die TEM-Untersuchungen mit ihm zusammen durchführen.

Für die Förderung und Unterstützung bei den in situ Hochdruckexperimenten geht ein besonderer Dank an Simon Clark und Ray Jones von MSRL in Daresbury, England, die sich sehr dafür eingesetzt haben, den neuartigen Hochdruckaufbau zu entwickeln und die uns das Material zur Verfügung gestellt haben.

Für die zahlreichen Ideen und Diskussionen bei der Entwicklung der Hochdruckzelle in Frankfurt danke ich Dave Walker, USA, der jederzeit postwendend eine weiterbringende e-mail sandte. Ebenso vielen Dank an Dan Frost und Brent Poe vom Bayrischen Forschungsinstitut, Bayreuth, die nicht nur bei Materialengpässen aushalfen, sondern die Diskussionen mit Ihnen stellte eine wahre Bereicherung dar. Dank auch an Peter Ulmer, ETH-Zürich, der uns viele praktische Kniffe verraten hat.

Für die gute Zusammenarbeit gilt mein Dank dem Physikalischen Institut, hier insbesondere Christoph Gross. Einige Mitarbeiter waren so bereitwillig und halfen beim Verfrachten der Pressenteile in den Keller.

Vielen Dank allen nichtnamentlich genannten Mitarbeitern und Freunden des Instituts. Ihr habt mir immer den Grill leer gegessen und ich habe die Zeit mit Euch sehr genossen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Ilse Maaser, die nicht nur die Geduld aufbrachte, die sie nicht hatte, sondern mich maßgeblich unterstützt hat und mir den notwendigen Rückhalt gab.

27. Lebenslauf

Holger Kai Steinberg

Geburtsdatum, -ort 9. August 1970 in Herten (Westfalen)

Schulausbildung
1990 Abitur am Städtisches Gymnasium Lengerich

Wehrdienst
1990 - 1992 Bundes-Marine, Wilhelmshaven

Studium
1992 – 1998 Studium im Fach Mineralogie,
Technische Universität Clausthal-Zellerfeld

1998 Diplomarbeit: Natürliche und synthetische Silicate des Kupfers

1998 – 2005 Promotionsarbeit
Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt
Thema: Hochdruckexperimente an Calciumsilikatphasen zur
Rekonstruktion der Aufstiegsgeschichte von Diamanten

1998 – 2003 Wissenschaftlicher Angestellter im Institut für Mineralogie,
Universität Frankfurt

seit 2003 Freier Mitarbeiter am Institut für Mineralogie, Betreuung der
Labore und der studentischen Lehrveranstaltungen

Aug. – Sep. 1995 und
Feb. – Apr. 1996 Deutsche Gemmologische Gesellschaft, Idar-Oberstein
gemmologische Bildungsgänge

WS 2001/02 Lehrauftrag für Vorlesung und Übungen in:
WS 2002/03 „Einführung in die Edelsteinuntersuchung“

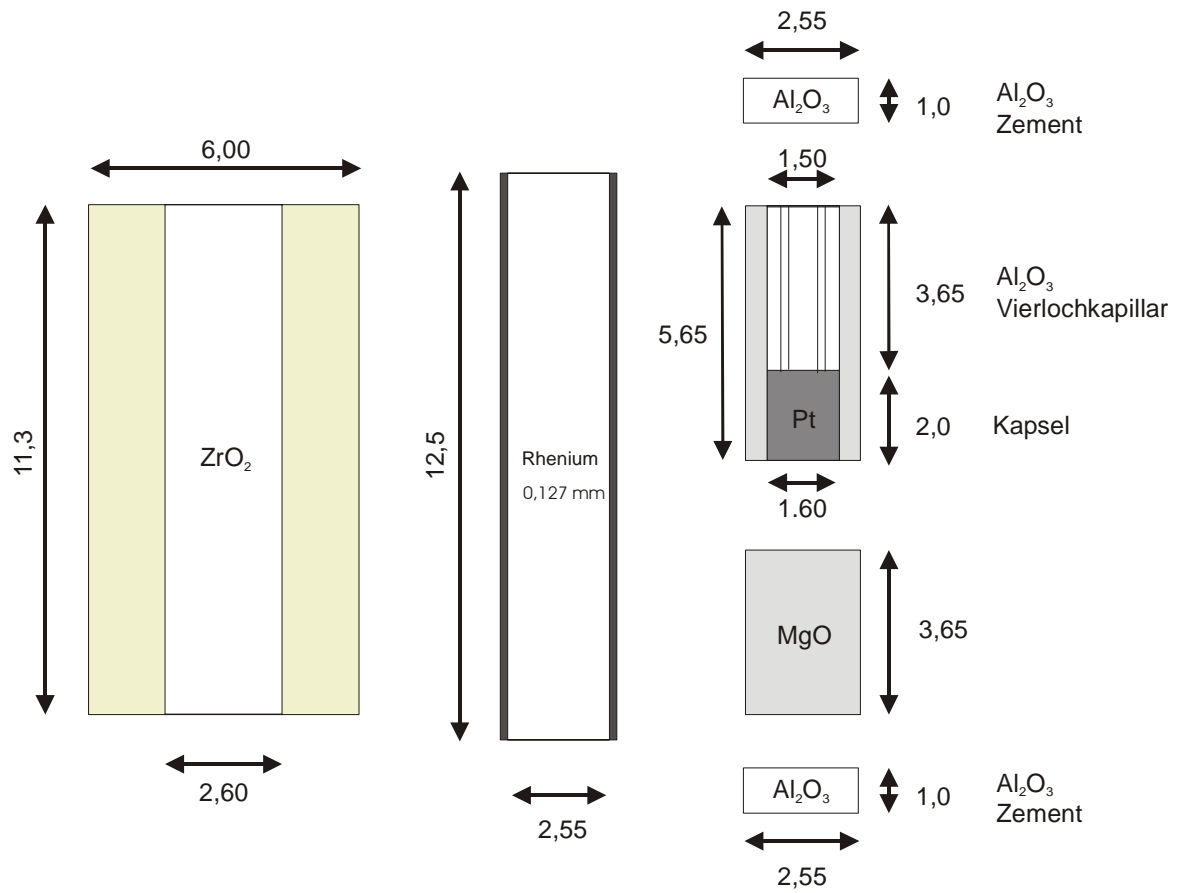
Büdesheim, im November 2005

Anhang

Abmessungen für einen 14/8 Multi-Anvil-Aufbau mit Rheniumofen.

Ein symmetrischer Ofenaufbau soll für eine homogene Temperaturverteilung sorgen. Die Kapsel befindet sich im Zentrum des Ofens. Die Rheniumfolie für den Ofen misst 12,5 x 8,17 mm.

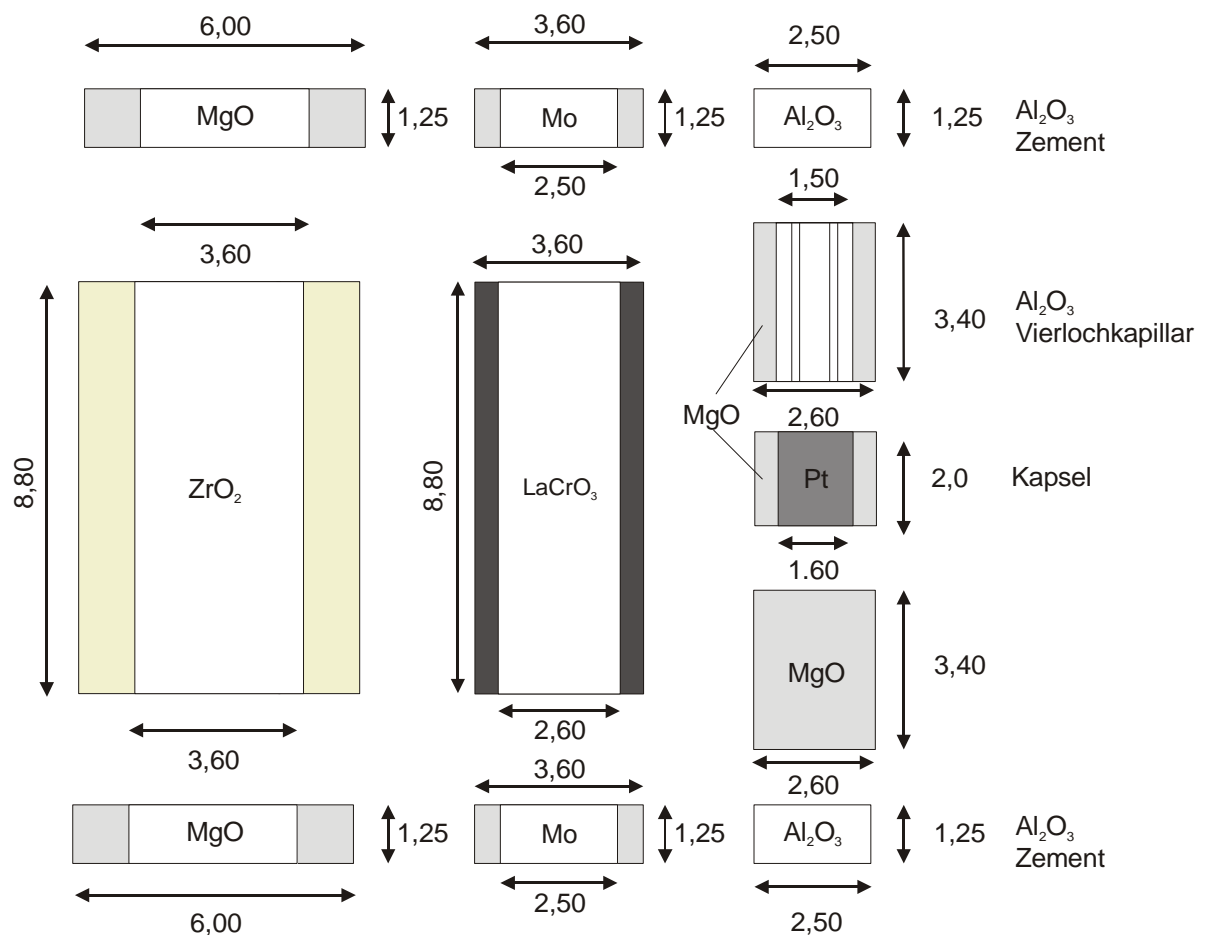
Alle Abmessungen in mm.



Abmessungen für einen 14/8 Multi-Anvil-Aufbau mit Lanthanchromitofen.

Ein symmetrischer Ofenaufbau soll für eine homogene Temperaturverteilung sorgen. Die Kapsel befindet sich im Zentrum des Ofens. Molybdänringe vermeiden einen direkten Kontakt vom Lanthanchromit-Ofen zu den Wolframcarbidgehärtmetallwürfeln, da es bei höheren Temperaturen zur Reaktion kommt.

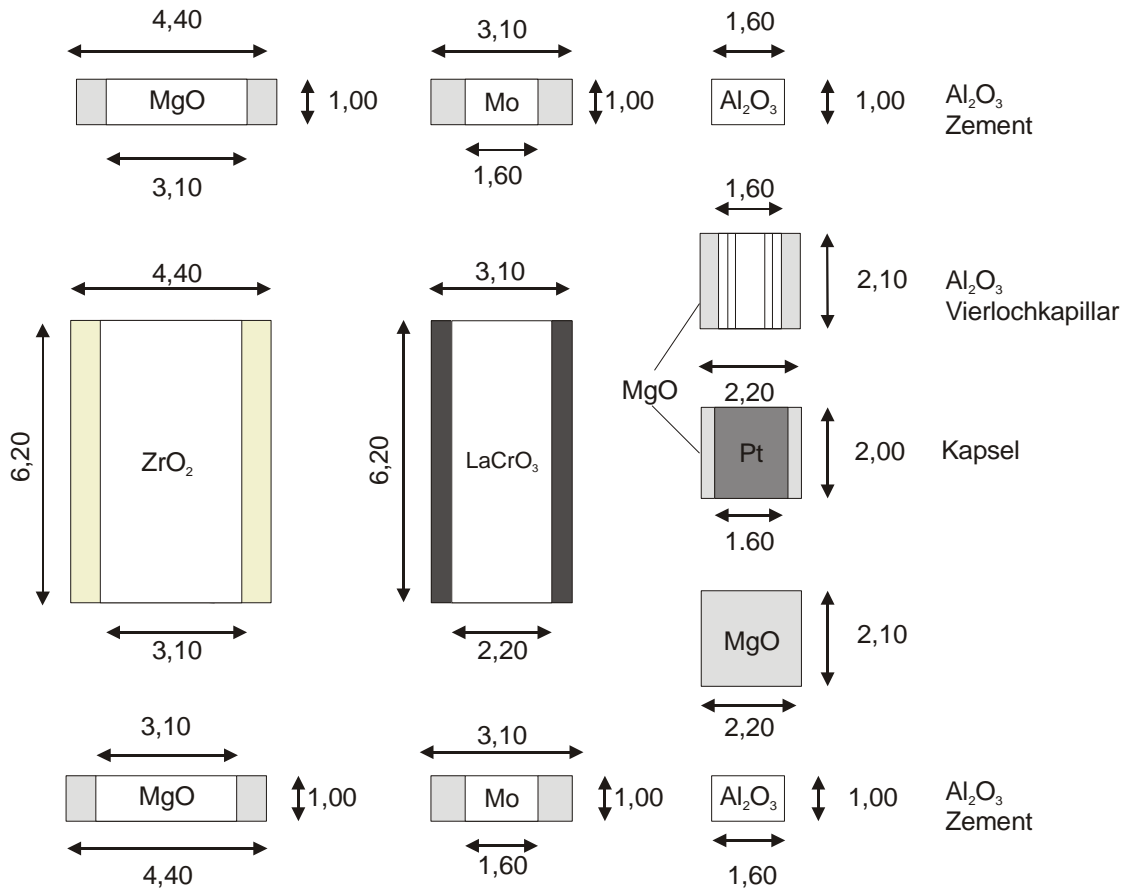
Alle Abmessungen in mm.



Abmessungen für einen 10/4 Multi-Anvil-Aufbau mit Lanthanchromitofen.

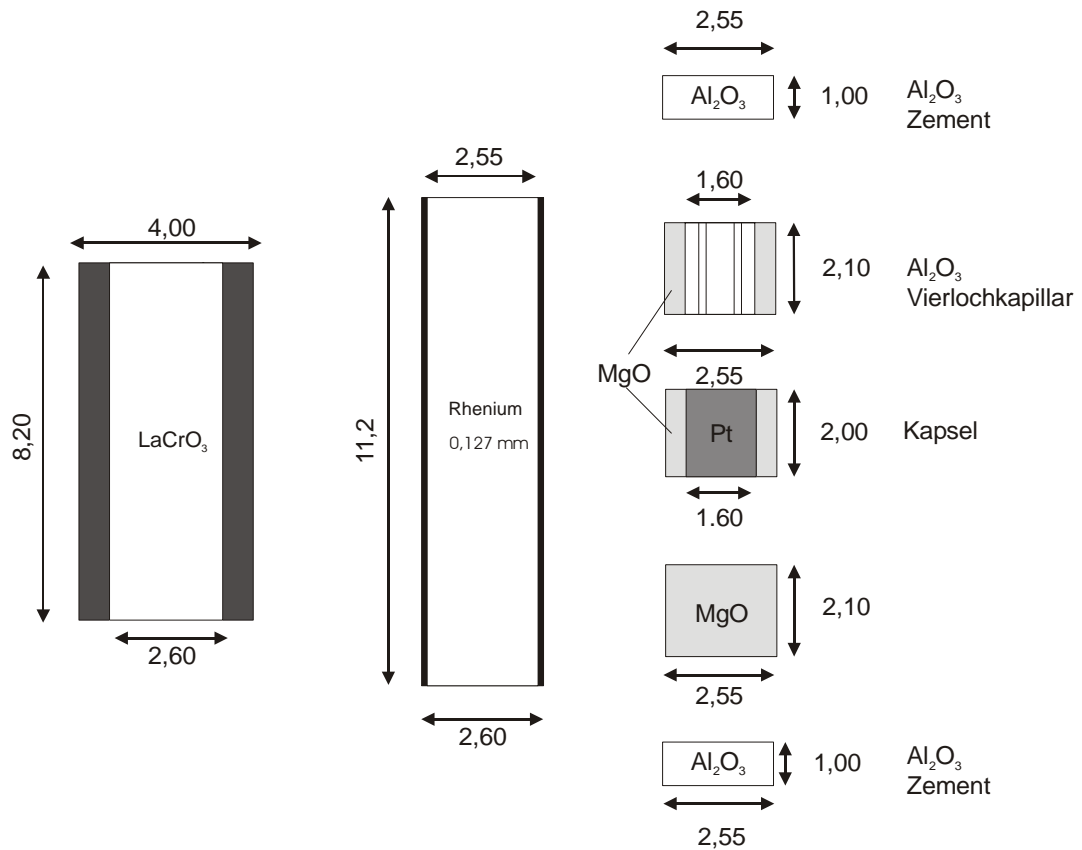
Ein symmetrischer Ofenaufbau soll für eine homogene Temperaturverteilung sorgen. Die Kapsel befindet sich im Zentrum des Ofens. Molybdänringe vermeiden einen direkten Kontakt vom Lanthanchromit-Ofen zu den Wolframcarbidgehärtmetallwürfeln, da es bei höheren Temperaturen zur Reaktion kommt.

Alle Abmessungen in mm.

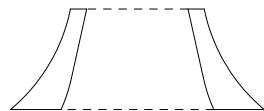
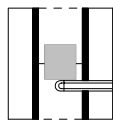
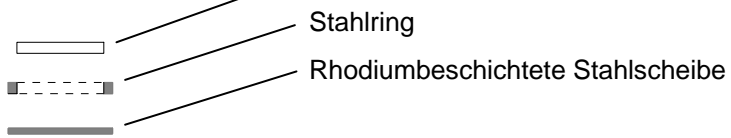
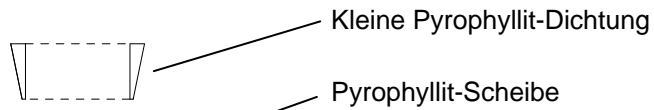
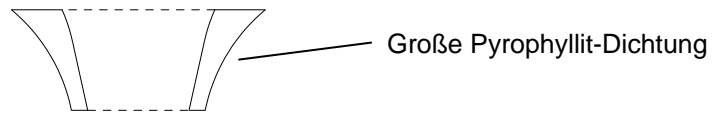
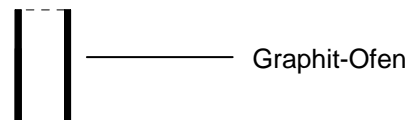
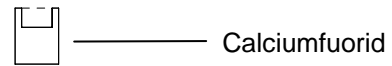
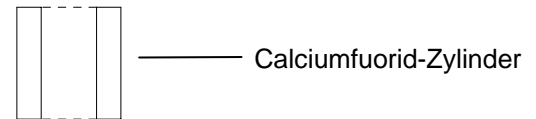
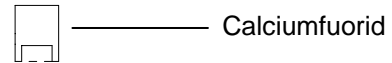
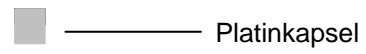


Abmessungen für einen 10/4 Multi-Anvil-Aufbau mit Rheniumofen.

Ein symmetrischer Ofenaufbau soll für eine homogene Temperaturverteilung sorgen. Die Kapsel befindet sich im Zentrum des Ofens. Die Rheniumfolie für den Ofen misst 11,2 x 8,17 mm. Als thermisches Isolationsmaterial wird Lanthanchromit anstelle von Zirkoniumoxid verwendet, da LaCrO_3 noch bessere thermische Isolationseigenschaften besitzt. Alle Abmessungen in mm.



Aufbau eines Belt-Experiments

innere Experimentaufbau

Elektronenbilder der Ca-Silikatphasen

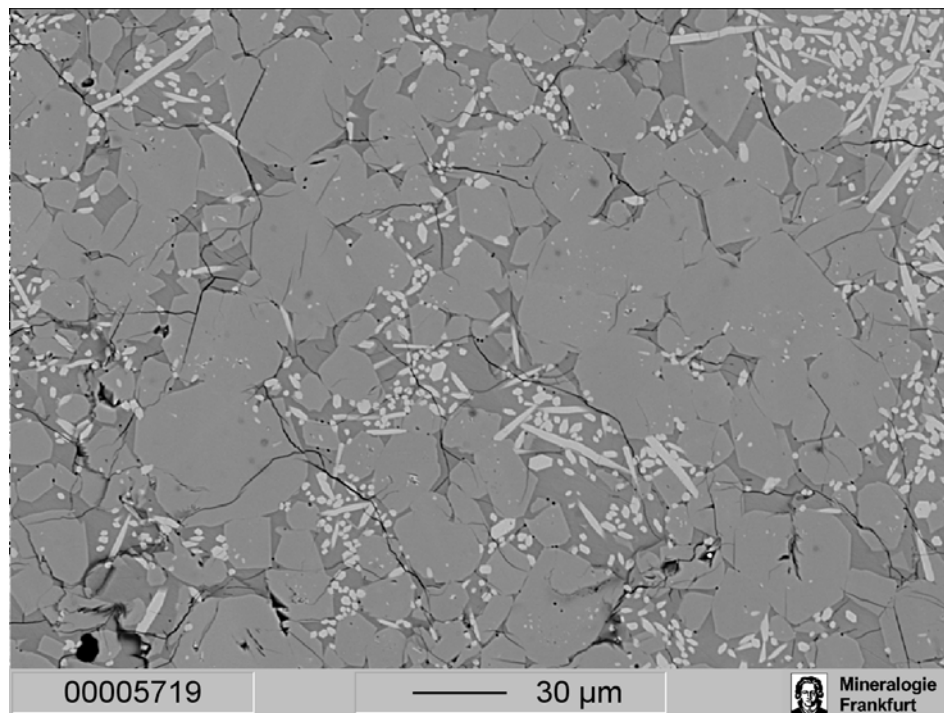


Abbildung I: Compo-Bild eines Piston-Experiments von Wollastonit bei 20 kbar 1200°C.

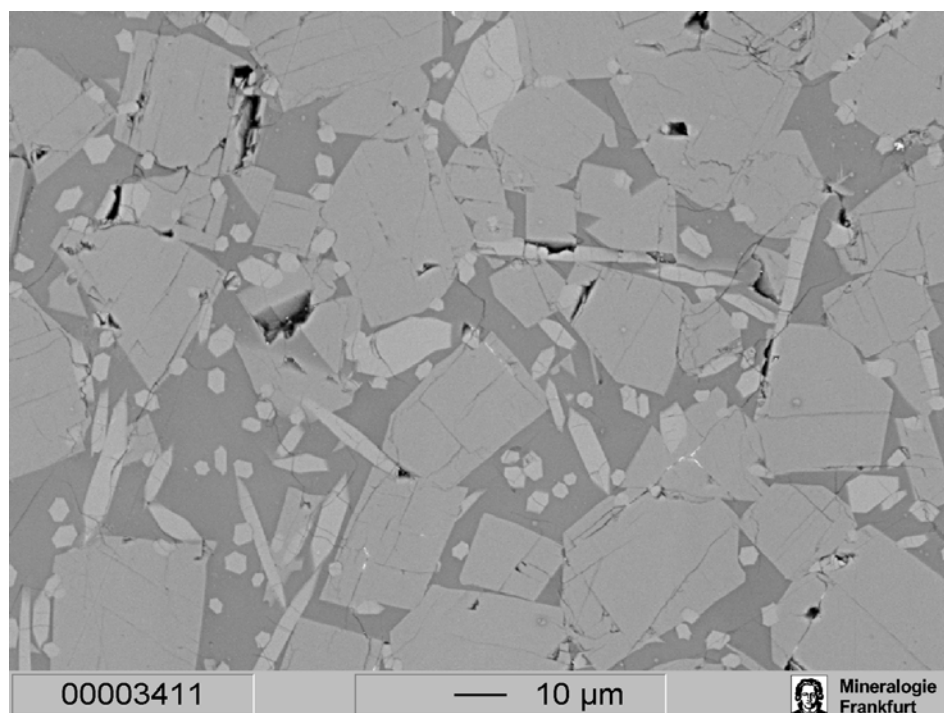


Abbildung II: Compo-Bild eines Beltexperiments bei 50 kbar 1200°C. Isometrische mittelgraue Kristalle sind Ca-Walstromit, hellgraue Prismen und hexagonale Kopfschnitte entsprechen Apatitzusammensetzung, die dunkle Matrix ist Si-reiche Schmelze.

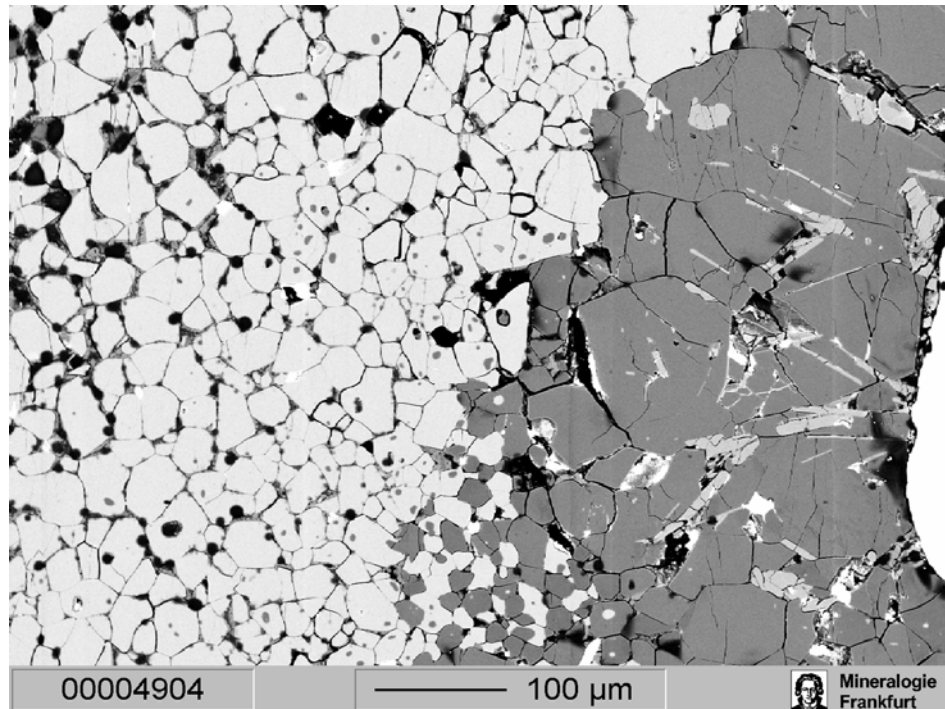


Abbildung III: Compo-Bild eines Multi-anvil-Experiments bei 110 kbar 1400°C. Die dunkelgrauen Kristalle in der rechten Bildhälfte entsprechen Larnit. Die hellen Kristalle Si-Titanit.

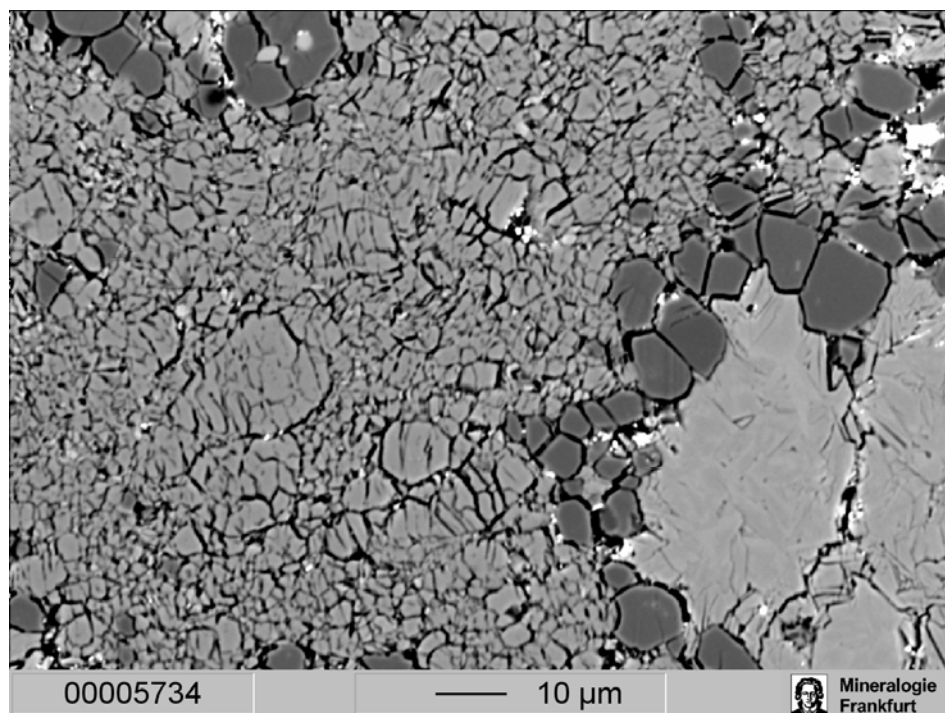
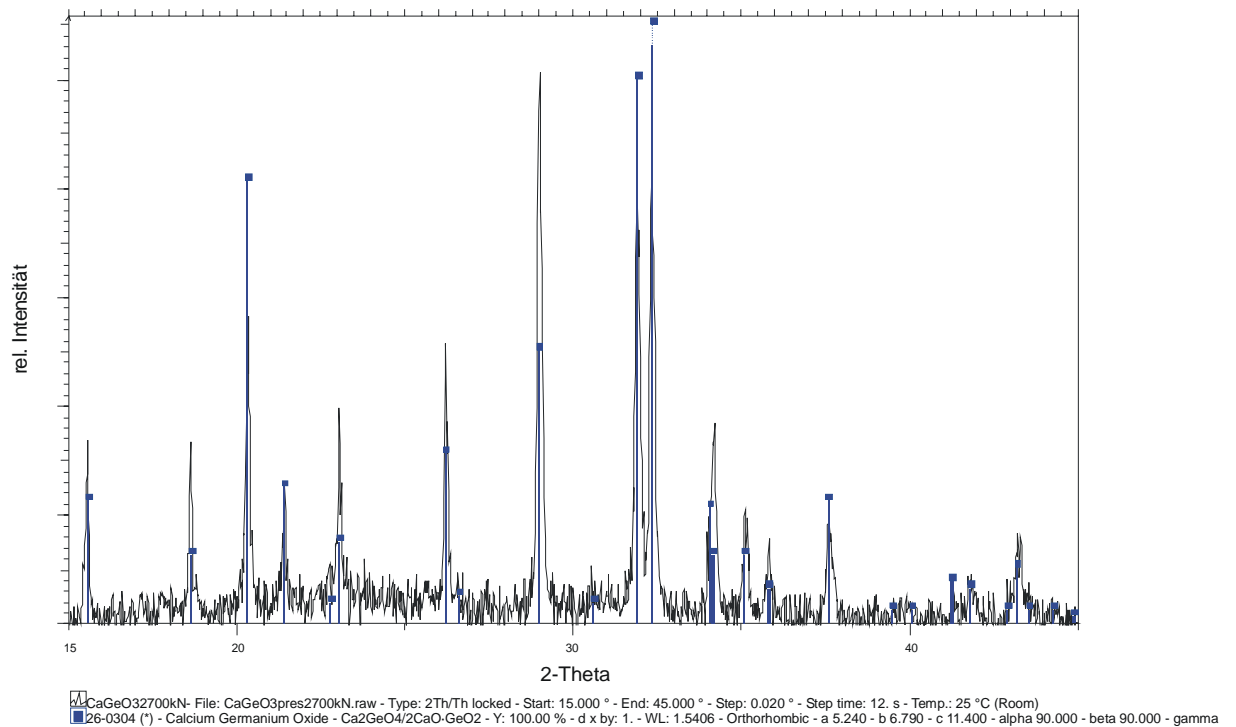
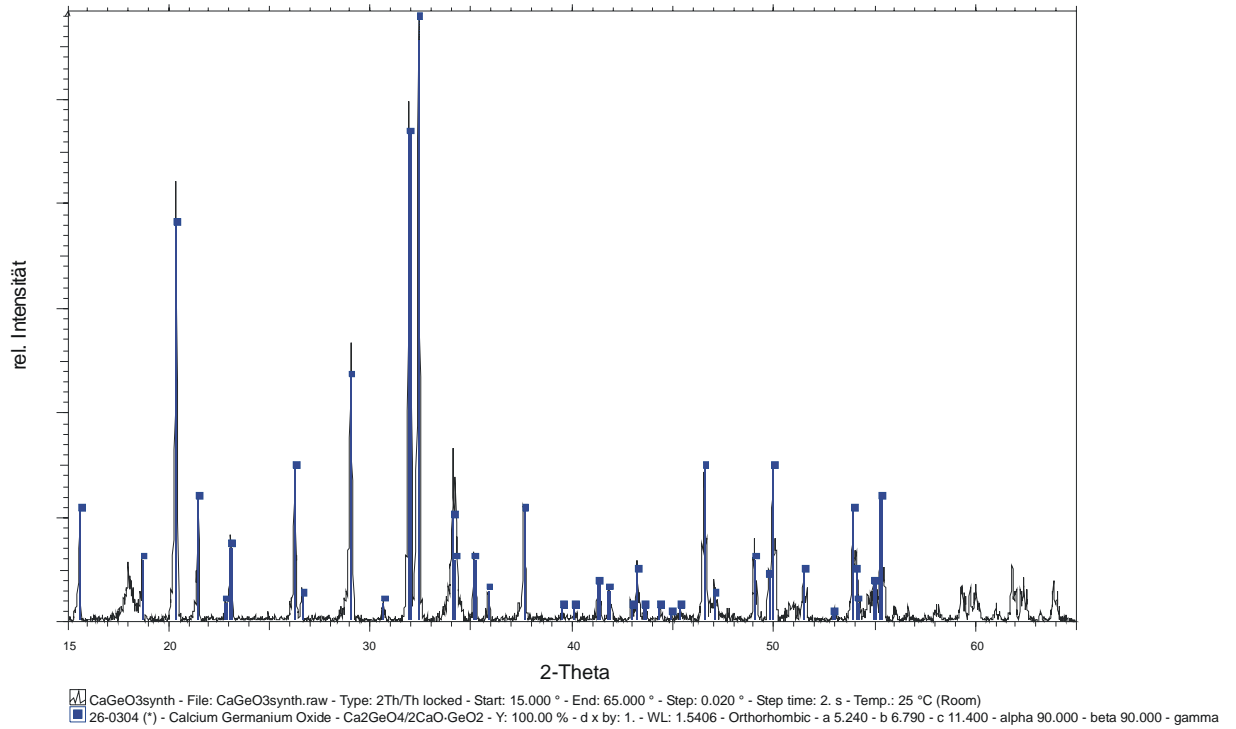
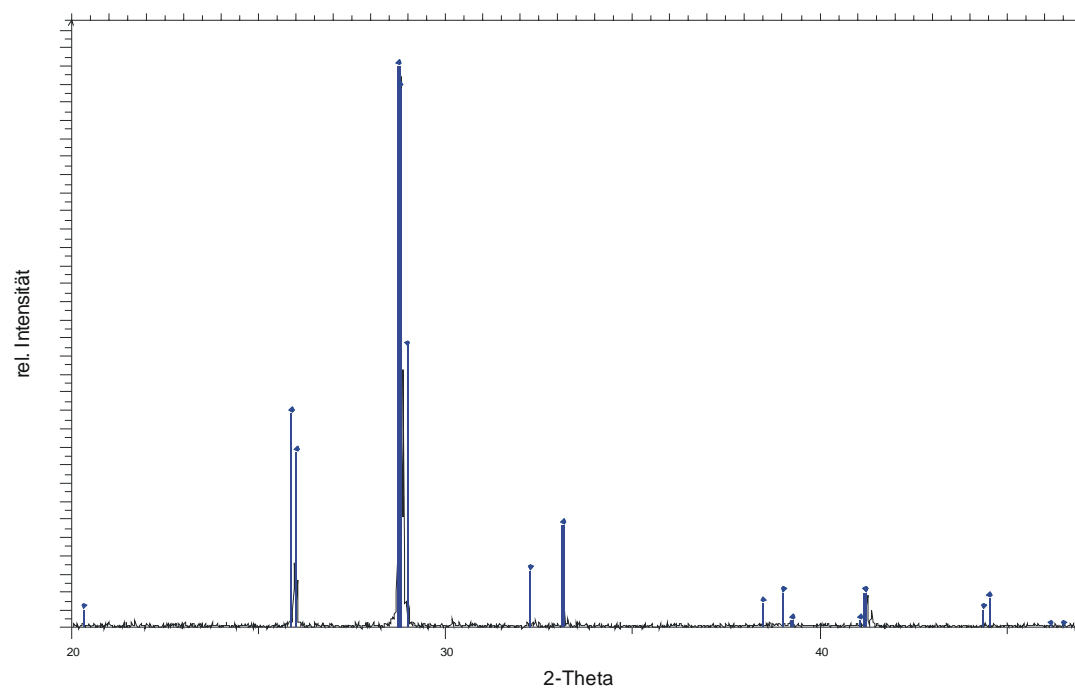


Abbildung IV: Compo-Bild eines Multi-Anvil-Experiments bei 130 kbar 1200°C im Ca-Perovskit-Stabilitätsfeld. Die graue schuppige Hauptkomponente ist amorphisierter Ca-Perovskit, die dunkelgrauen Kristalle entsprechen Si-Titanit. Bei der hellgrauen Phase im Bild unten rechts handelt es sich um Schmelze.

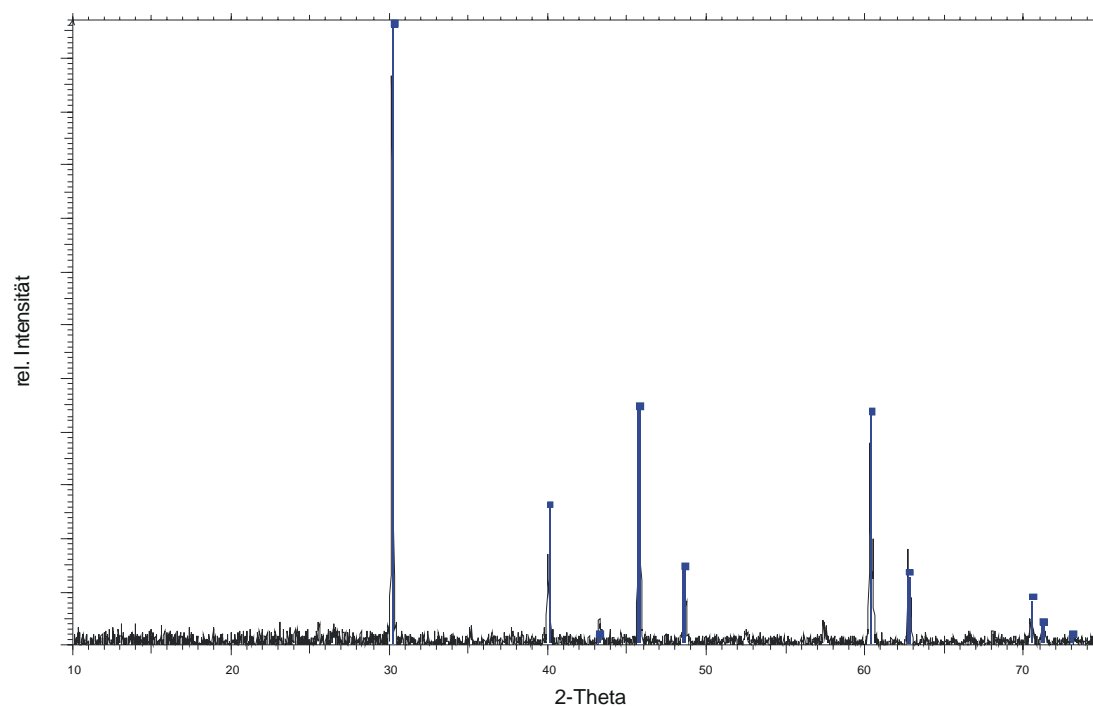
XRD-Pulverdiffraktogramme

Messungen am Pulverdiffraktometer *Siemens D500*. Messung mit eine Cu-Röhre bei 40 KV und 30 mA. Sekundär-Graphit-Monochromator und Szintillationszählrohr als Detektor. Messungen im Theta-2Theta-Modus mit einer Schrittweite von $0,02^\circ$.





SiO2 3800kN - File: coesit-stichovit.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 20.000 ° - End: 47.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 1. s - Temp.: 25 °C (Room)
72-1601 (C) - Coesite - SiO2 - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 7.17300 - b 12.32800 - c 7.17500 - alpha 90.000 - beta 120.000 - gamma 90.000 - Base-centred - C2/c



SiO2 4000kN - File: coesit-stichovit.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 75.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 2. s - Temp.: 25 °C (Room)
45-1374 (*) - Stishovite - SiO2 - Y: 100.00 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Tetragonal - a 4.1791 - b 4.17910 - c 2.6659 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - P42/mnm

