

**Untersuchung zur Kinetik der Coesit → Quarz Umwandlung unter in-situ
Bedingungen mittels Synchrotronstrahlung sowie Analyse der
Mikrostrukturen im Transformationsbereich mittels TEM**

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Dirk Schönbohm
aus
Sanderbusch Kr. Friesland

Bonn 2003

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. A. Kirfel
2. Referent: Prof. Dr. H. Klapper

Tag der Promotion: 26. Juni 2003

für Gesa, Hannah und Christiane

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen.....	3
2.1. Die Coesit-Quarz-Transformation.....	3
2.2. SiO ₂	5
2.2.1. Das Phasendiagramm von SiO ₂	5
2.2.2. Chemie und Struktur von SiO ₂	7
2.2.3. Kristalline Phasen.....	8
2.2.3.1. Coesit.....	9
2.2.3.2. Quarz.....	12
2.2.4. Rekonstruktive Coesit-Quarz Umwandlung.....	14
2.2.5. Glas und amorphe SiO ₂ -Modifikationen.....	19
2.2.6. Metastabilität des SiO ₂	20
2.2.7. Thermodynamische Grunddaten von SiO ₂ , Enthalpie und Dichten.....	21
2.2.8. Kompressibilitäten von Quarz und Coesit.....	22
3. Messmethoden.....	25
3.1. Röntgenbeugung an kristallinen Pulverpräparaten.....	25
3.1.1. Winkeldispersive Röntgenbeugung am Pulver.....	26
3.1.2. Energiedispersive Röntgenbeugung.....	27
3.1.2.1. Reflexintensitäten bei energiedispersiver Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern.....	29
3.1.2.1.1. Energieabhängige Primärstrahlverteilung I ₀ (E).....	29
3.1.2.1.2. Energieabhängige Absorption.....	30
3.1.2.2. Optimale Auflösung für energiedispersive Röntgendiffraktometrie.....	30
3.2. Textur in der Probe.....	31
4. Versuchsaufbau.....	33
4.1. Hochdruckwerkzeuge.....	33
4.2. Wirkungsweise und Aufbau der Hexaeder-Presse.....	35

5. Zustandsgrößen: Druck und Temperaturbestimmung.....	41
5.1. Druckbestimmungen und Fehlerbetrachtung.....	41
5.1.1. Druckabhängige Leitfähigkeitsänderungen.....	41
5.1.2. Druckgradienten in der Hexaedergeometrie.....	43
5.1.3. Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit vom Druck.....	44
5.1.4. Reflexabhängige Druckangabe bei NaCl.....	45
5.2. Temperaturbestimmung und Fehlerbetrachtung.....	48
5.2.1 Temperaturbestimmung unter in-situ Bedingungen.....	48
5.2.2. Druckeinfluss auf die Heizleistung.....	48
5.2.3. Temperaturgradienten im Druckcontainer.....	50
5.3. Zusammenfassung.....	51
6. Thermodynamische Zusammenhänge.....	52
6.1. Aktivierungsenergie und Metastabilität.....	54
6.2. Oswald-Miers-Bereich.....	55
6.3. Gleichgewichte in Gegenwart von Volatilen.....	58
6.4. Kinetik und Raten-Funktionen für heterogene Reaktionen.....	61
7. Experimente.....	67
7.1. Coesit-Synthesen.....	67
7.2. Coesit-Quarz-Rückumwandlungsexperimente.....	67
7.2.1. Allgemeines Vorgehen bei den Experimenten.....	67
7.2.2. Einfluss von Wasser auf die Transformation Coesit → Quarz.....	68
7.2.2.1 Gibbsit-Entwässerung.....	69
7.2.2.2. Die Glimmer-Entwässerungsreaktion.....	70
7.2.2.3. Pyrophyllit-Entwässerungsreaktion.....	71
7.3. Experimente ohne Röntgenstrahlung.....	73
7.3.1. Drucksynthesen (Bonn).....	73
7.3.2. Ermittlung der Aktivierungsenergien mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeiten.....	73
7.3.3. Experimente bei Normaldruck (Bonn).....	74

7.4. Der Einfluss hochenergetischer Synchrotron-Strahlung auf die Kinetik (Hamburg).....	74
7.4. Experimente unter Röntgenbestrahlung (Hamburg).....	75
7.4.1. Datengewinnung bei den Kinetik-Experimenten	75
7.4.2. Messstrategie.....	77
7.5. Wiederholtes Über- und Unterschreiten der Phasengrenze	78
8. Auswertungen.....	80
8.1. Einfluss hochenergetischer Strahlung auf die Coesit → Quarz Transformation.....	80
8.2. Mengenanteilsberechnung aus energiedispersiven Spektren.....	81
8.3. Ergebnisse.....	83
8.4. Energiedispersive in-situ Bestimmung der Kinetik bei reiner Coesit-Ausgangssubstanz.....	84
8.5. Auswertung des Langzeitversuches bei 22 kbar und 550°C in Bonn.....	90
8.6. Transformationsexperimente unter definierten Wasserfugazitäten.....	91
8.6.1. Experimente mit Wasser bei Normaldruck.....	92
8.6.2. Druckexperimente mit Al(OH) ₃	93
8.6.3. Druckexperimente mit Glimmer.....	94
8.6.4. Einfluss der Pyrophyllit-Einbauteile auf die Umwandlung Coesit → Quarz	96
8.7. Auswertung mit Hilfe von Schnitten parallel zur Phasengrenze.....	96
8.8. Darstellung der Umwandlung Coesit → Quarz in einem ttt-Diagramm.....	98
8.9. Wiederholtes Über- und Unterschreiten der Phasengrenze.....	101
8.10. Transformationsexperimente in das α-Quarz und β-Quarz Feld.....	102
9. TEM-Untersuchungen.....	103
9.1. Transformationsbedingte Mikrogefüge.....	103
9.2. Gesetzmäßiges Wachstum von Quarz auf Coesit.....	105
9.3. Übertragbarkeit des Laborexperiments auf die Natur.....	106

Inhaltsverzeichnis

10. Diskussion.....	108
11. Zusammenfassung.....	117
12. Literaturliste.....	119

Anhang

1. Einleitung und Zielsetzung

Kaum jedoch haben sie .. die Stadt (Lissabon) betreten, als sie fühlen, dass die Erde unter ihren Füßen zu beben beginnt. Brausend erhebt sich das Meer im Hafen und zerschellt die dort vor Anker liegenden Schiffe. Flammen und Aschenwirbel hüllen Straßen und Plätze ein, Häuser stürzen zusammen, Dächer fallen auf die Mauern, die Mauern zerbersten..” Dieses Erdbeben ist durchaus nichts Neues. Voriges Jahr erst erlitt die Stadt Lima in Amerika dieselben Erschütterungen. Gleiche Ursache-gleiche Wirkung. Sicherlich zieht sich ein unterirdisches Schwefellager von Lima nach Lissabon.”

(Aus 'Candid' von Voltaire)

Als der Gelehrte Pangloß in Voltaires Werk 'Candid' das große Erdbeben in Lissabon am 1. November 1755 beschrieb, zog er aus den Beobachtungen und Vergleichen der natürlichen Vorgänge Schlüsse, die, verglichen mit dem Informationsstand der heutigen Zeit, bei modernen Wissenschaftlern ein vergnügtes Kopfschütteln hervorrufen. Natürlich wissen wir heute, dass kein transatlantisches Schwefellager ursächlich für das Erdbeben gewesen sein kann; gleichwohl erahnte der Wissenschaftler Voltaires bereits damals weiträumige Ursachen für die beschriebenen Phänomene.

Um das komplexe System Erde zu studieren, haben Geowissenschaftler Methoden entwickelt, die ein Studium von der Erdoberfläche bis zu großen Erdtiefen ermöglichen. Metamorphe Gesteine können dabei als Zeugen geodynamischer Abläufe, insbesondere für die Prozesse der Obduktion großer Segmente von Erdkruste und Erdmantel, genutzt werden. Durch die Entschlüsselung der Informationen, die in den resultierenden Ultrahochdruck-Metamorphose-Produkten gespeichert sind, ist man mittlerweile in der Lage, Bildungsbedingungen und Bildungsmechanismen des subkrustalen Aufbaus der Kontinente und Ozeane zu benennen und das System Erde besser zu verstehen.

Ziel dieser Arbeit war, das Rücktransformationsverhalten von Coesit in Quarz zu studieren, zumal da die sprunghafte Dichterniedrigung bei der Umwandlung von Coesit in Quarz als eine mögliche Ursache für Erdbeben in Betracht gezogen wird.

Quarz und die anderen SiO_2 -Polymorphe sind neben den Feldspäten die am häufigsten vorkommenden Minerale der Erdkruste. Aufgrund dieser Omnipräsenz und aufgrund der Tatsache, dass Coesit-führende Eklogite eine tektonische Stapelung indizieren, ist die Coesit-Quarz Phasenbeziehung daher von besonderem Interesse. Über die Geschwindigkeit der bei der Obduktion erfolgenden retrograden Metamorphose liegen jedoch bis heute kaum quantifizierten Größen vor. Dies gilt in gleicher Weise für eine mögliche Verwendung des Coesit-Quarz-Systems als Geo-Thermo- und Geo-Barometer, zu der im Rahmen dieser Arbeit eine Abschätzung erfolgte.

Im Gegensatz zu Voltaires Gelehrtem sind wir heute nicht nur auf die Beobachtungen natürlicher Vorgänge und die Interpretation von Texturen und Gefügeeigenschaften von Gesteinen angewiesen, sondern können mit Hochdruckwerkzeugen natürliche Prozesse im Labormaßstab nachvollziehen, d.h. sie simulieren, um auf diesem Wege die natürlich ablaufenden Prozesse zu verstehen. Bei solchen Simulationen müssen die thermodynamischen Randbedingungen wie Druck und Temperatur so gewählt werden, dass sie den beobachteten natürlichen Bedingungen möglichst nahe kommen.

Aus diesem Grunde wurden die nachfolgenden Transformationsexperimente bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen sowohl mit reinem ("trockenem") Coesit als auch in Paragenese mit H_2O -haltigen Mineralen durchgeführt. Ein Großteil der Umwandlungen wurde dabei unter in-situ-Bedingungen mit Synchrotronstrahlung verfolgt, so dass kinetische Parameter der Transformation bestimmt werden konnten. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der prozessierten Proben sollten zusätzlich zu den thermodynamischen Befunden aus den Experimenten weitere Hinweise zum Mechanismus der Umwandlung liefern.

2. Grundlagen

2.1. Die Coesit-Quarz-Transformation

Während Versuche und Beobachtungen der rekonstruktiven Umwandlung (α , β)-Quarz \rightarrow Coesit bereits häufig in der Literatur beschrieben wurden, ist die umgekehrte Richtung der Transformation bisher nur selten untersucht worden. Die einzige experimentelle Arbeit, die die Kinetik der Transformation Coesit \rightarrow Quarz behandelt, stammt von Mosenfelder und Bohlen [Mosenfelder, 1997]. Die Autoren ermittelten aus Abschreckversuchen bei ca. 28 kbar eine Aktivierungsenergie von $269(26) \text{ kJmol}^{-1}$, die unabhängig von der Gibbsschen freien Energie die Transformation in Gang setzt und gaben zusätzlich eine Abschätzung für die Dauer einer vollständigen Coesit \rightarrow Quarz Umwandlung. Umgerechnet auf eine 50 %ige Bildung von Quarz folgt das in Abbildung 1 dargestellte ttt-Diagramm (time-temperature-transformation; s.a. Kap.8). Ausgehend von den Wachstumsraten in Abhängigkeit von der Temperatur wurde die Dauer zu Bildung von 50% Quarz aus einer reinen Coesit-Mutterphase für einen konstanten Druck p von 28 kbar abgeschätzt. Die Darstellung der Relation des natürlichen Logarithmus der Zeit und der inversen absoluten Temperatur folgt aus der Auswertung der Experimente zur Ermittlung kinetischer Parameter mit Hilfe der Avrami-Gleichung (s. Kap. 6.5). Danach zeigte sich bei den Autoren, dass die Coesit \rightarrow Quarz Umwandlung mit höherer Geschwindigkeit abläuft als die der Obduktion von Gesteinen der unteren Kruste bzw. des oberen Mantels. Aus geologischer Sicht kann Coesit deshalb nicht metastabil an die Oberfläche gebracht werden, es sei denn durch vulkanische Aktivitäten, die eine schnelle Förderung aus großen Tiefen und eine damit verbundene schnelle Abkühlung bewirken.

Im Übrigen wurden in der Literatur meist Coesit-führende Gesteine beschrieben. Die Existenz von Coesit wurde erstmals im Meteoriteneinschlagskrater des Nördlinger Ries von Shoemaker und Chiao [Shoemaker, 1961] erkannt und veröffentlicht. Weitere prominente Arbeiten auf dem Gebiet sind die von Chopin über Coesit-führende Pyrop-Quarzite des Dora Maira Massivs [Chopin, 1984, 1991]. Der Autor schloss aus der Existenz von Coesit bzw. aus Texturspuren von umgewandeltem Coesit auf eine Versenkungstiefe von ca. 90 km. Darüber hinaus wurde die Existenz von Coesit auf mechanische Stabilisierung durch große Granatkristalle, die den Coesit

umschloss, zurückgeführt. Anhand von weiteren Indizien wurde auf eine Aufstiegs-
geschwindigkeit von ca. 3 mm pro Jahr geschlossen.

Diese Ergebnisse wurden von Nishiyama zu thermodynamischen Modellrechnungen her-
angezogen, die die Stabilisierung des Coesits durch ein ihn umgebendes Mineral beschreiben,
[Nishiyama, 1998]. In dieser Studie wurde ebenfalls eine Abschätzung zur Dauer der Umwand-
lung Coesit → Quarz vorgestellt, die sich mit den von Chopin empirisch gefundenen Aufstiegs-
geschwindigkeiten deckte. Potentialrechnungen und Molecular Dynamics (MD) Studien im
SiO₂-System unter zu- und abnehmenden Drücken [Stixrude, 2000] schließen bereits die
Literatur zu Coesit → Quarz-Untersuchungen ab, wobei sich letztere Untersuchungen weniger
mit Aspekten der Kinetik, als viel mehr mit der “theoretischen Stabilität” (freie Gibbsche
Energie) beschäftigten.

Im Laufe der vorliegenden Arbeit wird daher, insbesondere in der Diskussion der Resultate,
immer wieder auf die Literatur, die das gesamte SiO₂-System, unabhängig von der Ausgangs-
phase (Coesit oder Quarz) der Transformation, umfasst, zurückgegriffen.

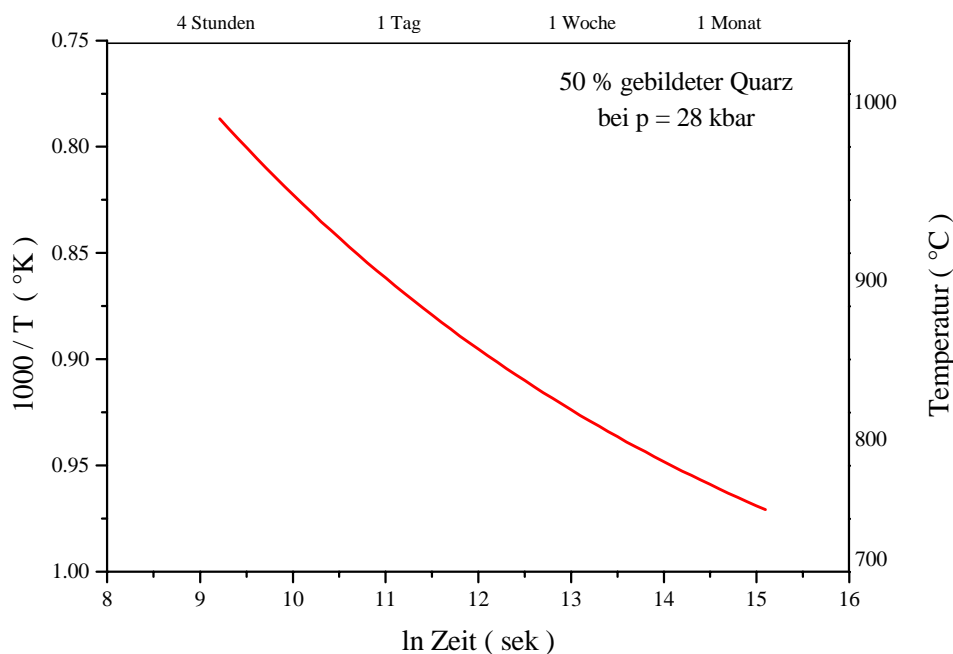


Abb.1: Abschätzung der Dauer einer 50%igen Coesit → Quarz Umwandlung bei 28
kbar, entnommen aus experimentellen Daten von Mosenfelder und Bohlen [1997]

2.2. SiO₂2.2.1. Das SiO₂ Phasendiagramm

In den Abbildungen 2-4 sind SiO₂-Phasendiagramme in unterschiedlichen Druck und Temperatur (p-T)-Auflösungen dargestellt. Die Diagramme zeigen v.a. experimentell ermittelte, aber auch berechnete Phasengrenzen und beruhen auf den Arbeiten von:

[Ahrens, 1967; Akaogi, 1984; Akimoto, 1969; Böhler, 1974; Bohlen, 1980, 1982; Bose, 1995; Boyd, 1960; Dove, 2000; Downs, 1994; Dyuzheva, 1998; Hollemann, 1985; Holm, 1967; Keat, 1954; Kuskov, 1987; Léger, 2001; Maj, 1988; Mirwald, 1980; Roy, 1971; Sclar, 1962; Stishov, 1961; Stixrude, 2000; Swamy, 1994; Weaver, 1979; Yagi, 1976]

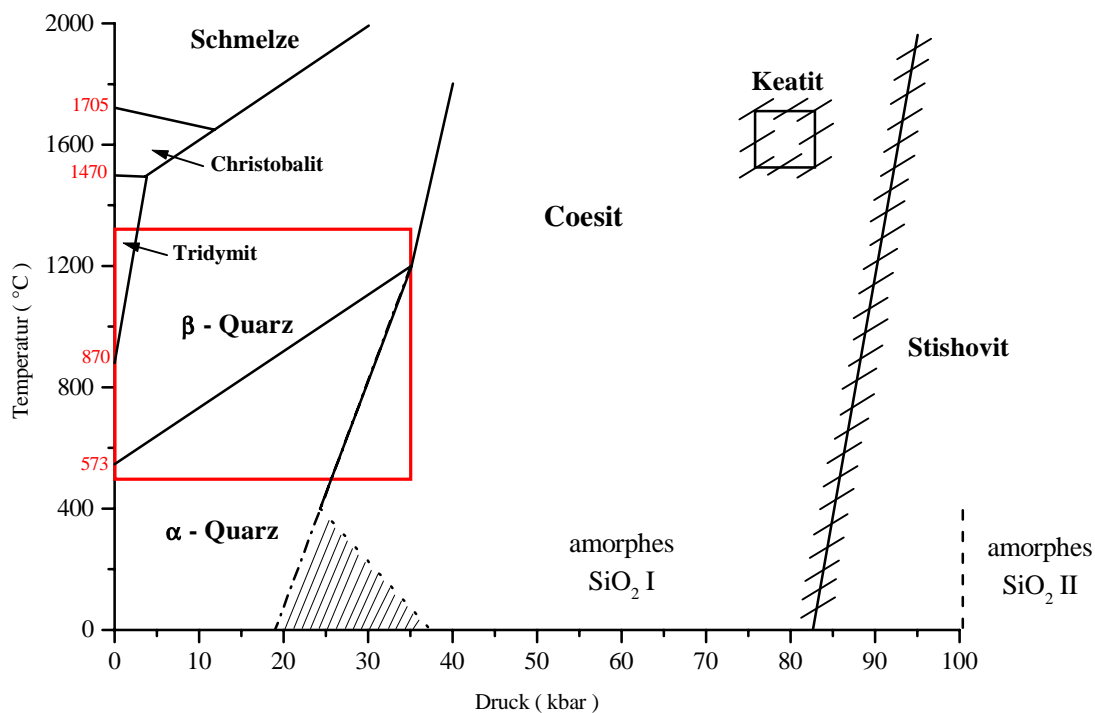


Abb.2: SiO₂-Phasendiagramm im p-T-Bereich bis 100 kbar und 2000°C. Der rote Rahmen kennzeichnet das Versuchsfeld der Untersuchungen der vorliegenden Arbeit. Die Schraffierungen verdeutlichen die Unsicherheiten der Phasengrenzen. Zu amorphem SiO₂ I + II s. Kap. 2.2.5

2.2. SiO₂

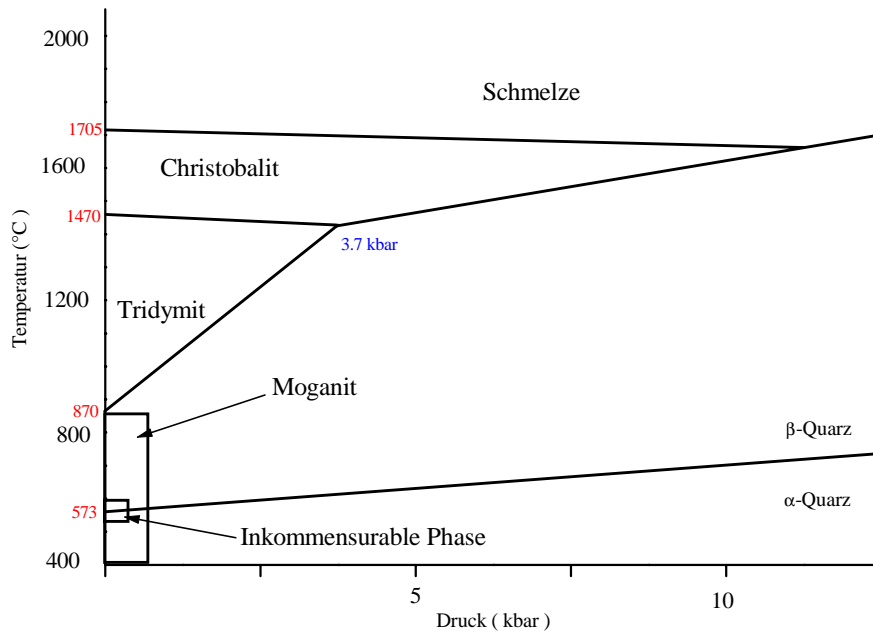


Abb.3: SiO₂-Phasendiagramm bis 15 kbar bei Temperaturen zwischen 400 bis 2000°C. Die Existenzbereiche des Moganit und der inkommensurablen Phase sind geschätzt, da temperaturabhängige Untersuchungen an diesen Phasen bisher nur bei Normaldruck durchgeführt wurden.

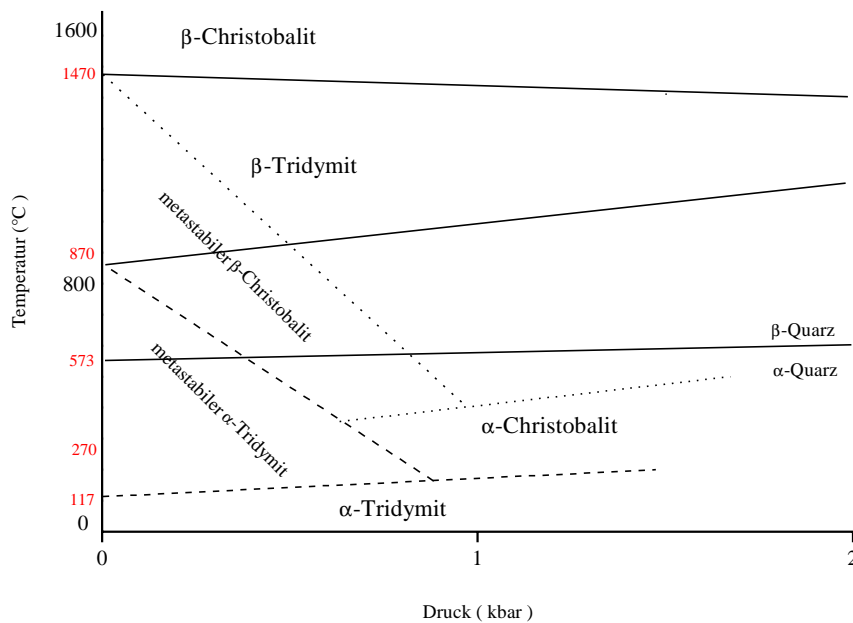


Abb.4: SiO₂-Phasen diagramm bis 2 kbar und 1600°C. Die durchgezogenen Linien kennzeichnen die Bereiche stabiler Phasen. Die Existenzbereiche metastabiler Phasen sind durch gepunktete (Christobalit) und gestrichelte (Tridymit) Linien angedeutet.

2.2.2. Chemie und Struktur von SiO₂

Trotz seiner einfachen chemischen Zusammensetzung aus einem Silizium- und zwei Sauerstoffatomen zeigt das Oxid regimeabhängig eine bemerkenswerte Anzahl unterschiedlicher Phasen, deren thermodynamische Stabilitätsfelder teilweise noch unzureichend bekannt sind [Léger, 2001].

In der früheren deutschsprachigen Literatur wurde, im Gegensatz zum angelsächsischen Sprachraum, der Tief-Quarz als β -Quarz und der Hoch-Quarz als α -Quarz bezeichnet [Kleber, Tröger]. Zunehmend setzten sich jedoch die logischeren Bezeichnungen α für tiefere Temperaturen und entsprechend fortlaufende griechische Buchstaben für steigende Temperaturen durch. In dieser Arbeit werden durchgängig letztere Bezeichnungen verwendet.

Bis zu einem Druck von ca. 80 kbar herrscht tetraedrische Koordinierung des Silizium durch Sauerstoff vor. Die Si-O-Bindungen sind semipolar mit annähernd gleichen heteropolaren und kovalenten Bindungskräften (sp^3 -Hybrid-Bindung). Durch Vernetzungen der Tetraeder über alle Tetraederecken entstehen gerüstartige Strukturen, deren Aufbau jeweils durch die nahreichweitige, mittlereichweitige und fernreichende Ordnung gekennzeichnet ist. Die Nahordnung beschreibt die 1. Koordinationssphäre, d.h. die Umgebung um ein SiO₄⁴⁻-Tetraeder in einem Radius bis ca. 2 Å. Die mittlereichweitige Ordnung (2 - ca. 8 Å) umfasst die Verknüpfung der Tetraeder miteinander, während die Fernordnung die Symmetrien der kristallinen Phasen charakterisiert (> 8 Å). Abbildung 5 illustriert die nah- und mittlereichweitige Ordnung im SiO₂. θ ist der Tetraederwinkel (im Idealfall 109.47°), π beschreibt den Sauerstoffbrückenwinkel zwischen zwei eckenverknüpften Tetraedern und ϕ bezeichnet den Torsionswinkel eines Tetraeders um die Si-O-Bindung. Der Abstand zwischen Silizium und Sauerstoff beträgt für alle SiO₂-Phasen mit tetraedrischer Si-Koordination nahezu konstant 1.60 Å (1.59 Å im Coesit, 1.61 Å im α -Quarz.) [Elliott, 1991; Wright, 1994].

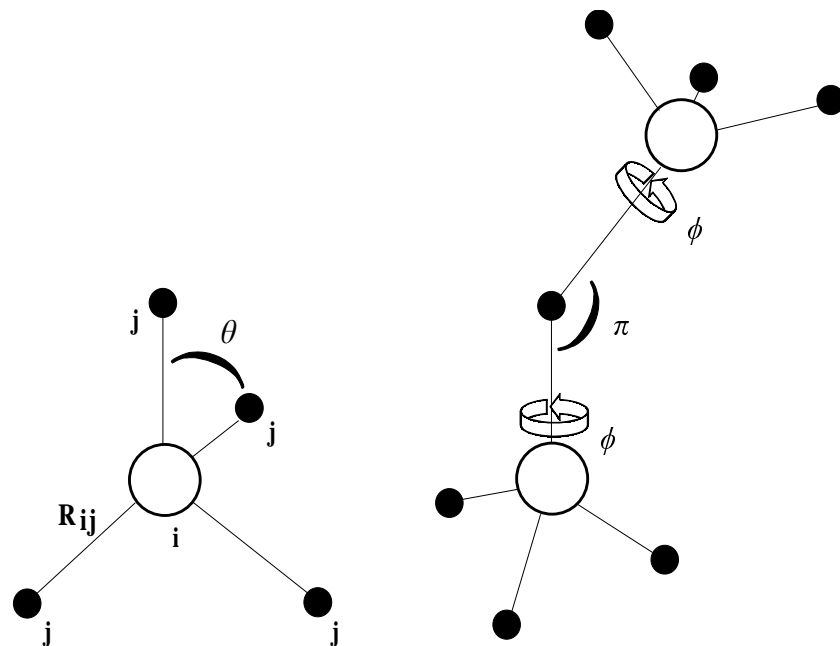


Abb.5: Links die Nahordnung und rechts die mittelreichweitige Ordnung im SiO₂. θ = Tetraederwinkel, π = Sauerstoffbrückenwinkel, ϕ = Torsionswinkel, i = Silizium, j = Sauerstoff

Die verschiedenen kristallinen Phasen mit tetraedischen Si-Koordinationen unterscheiden sich vorwiegend in den Verknüpfungen der Tetraeder zu geschlossenen Ringsystemen, wobei ein einzelnes Tetraeder auch zu mehreren Ringen gehören kann.

2.2.3. Kristalline Phasen

Die wichtigsten bisher bekannten kristallinen Phasen sind Quarz, Tridymit, Christobalit, Coesit und Stishovit, die sämtlich in der Natur nachgewiesen und auch im Laborexperiment hergestellt werden konnten. Darüber hinaus existiert der bisher nur in der Natur anzutreffende Moganit [Mische, 1992; Léger, 2001] und der synthetisch hergestellte Keatit [Keat, 1954]. Zwischen α und β -Quarz existiert in einem engen p-T-Bereich (ΔT 1.5°) eine nicht abschreckbare inkommensurable Zwischenphase [Heaney, 1991]. Oberhalb von ca. 80 kbar wird die vierfache Koordination des Silizium zugunsten einer sechsfachen Koordinierung mit oktaedrischer Anordnung der Sauerstoffatome aufgegeben. Es entsteht der in der Rutilstruktur

kristallisierende Stishovit [Kirfel, 2001]. Weit jenseits von 800 kbar wird eine Post-Stishovit-Phase mit α -PbO₂ ähnelnder Struktur vermutet [Dubrovinskaia, 2001]. Da sich die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimente v. a. mit α -Quarz und Coesit beschäftigen, sollen diese Phasen und ihre Strukturen näher beschrieben werden.

2.2.3.1 Coesit

Coesit wurde erstmals von Coes 1953 unter hohen Drücken synthetisiert, charakterisiert [Coes, 1953] und erst später in der Natur, im Meteoriteneinschlagskrater des Nördlinger Ries [Shoemaker, 1961] und in Gesteinen retrograder Metamorphose [Chopin, 1984], entdeckt. Die monokline Coesit-Struktur ist aus dreidimensional miteinander verknüpften SiO₄-Tetraedern aufgebaut und weist 4, 6, 8, 9, 10, 11 und 12er Ringsysteme auf [Hobbs, 2000]. In Tabelle 1 sind Gitterparameter aus Arbeiten verschiedener Autoren zusammengefasst:

Tab.1: Gitterparameter von Coesit; Raumgruppe C 12/c1; Formeleinheiten in der Elementarzelle: Z = 16 (Quelle: ICSD-Datenbank)

Autoren	a ₀ [Å]	b ₀ [Å]	c ₀ [Å]	β [°]	V [Å ³]
Levien et al. (1981)	7.135(1)	12.369(1)	7.174(0)	120.34(2)	546.4
Sasaaki et al. (1979)	7.137(2)	12.370(1)	7.174(1)	120.33(1)	546.7
Gibbs et al. (1977)	7.135(1)	12.372(1)	7.173(1)	120.36(1)	546.4
Geisinger et al. (1987)	7.137(0)	12.370(1)	7.174(1)	120.34(0)	546.6
Smyth et al. (1987)*	7.146(1)	12.380(2)	7.183(1)	120.28(1)	548.8
Kirfel et al. (1983)	7.148(2)	12.334(3)	7.112(2)	120.30(2)	541.4

* Neutronenstudie

Tabbelle 2 fasst die der Arbeit von Geisinger entnommenen fraktionellen Atomkoordinaten in der Coesit-Struktur zusammen:

Tab.2: Fraktionelle Koordinaten von Coesit [nach Geisinger et al., 1987]

Atom	Oxidationsstufe	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Si 1	+4	8f	0.14036(2)	0.10832(1)	0.07235(2)
Si 2	+4	8f	0.50668(2)	0.15801(1)	0.54064(2)
O 1	-2	4a	0	0	0
O 2	-2	4e	0.5	0.11620(4)	0.75
O 3	-2	8f	0.26636(5)	0.12308(3)	0.94019(5)
O 4	-2	8f	0.31091(6)	0.10373(3)	0.32800(6)
O 5	-2	8f	0.01768(6)	0.21178(3)	0.47848(6)

Der Mittelwert der Tetraederwinkel θ beträgt ca. 110.3° . Die Abweichung vom idealen Tetraederwinkel lässt auf eine Variation der Si-O Abstände in der Struktur schließen. Die Sauerstoffbrückenwinkel π variieren zwischen 136° und 150° (vgl. Abb. 5). Die geringe Abweichung des monoklinen Winkels β von 120° führt häufig zu einem pseudo-hexagonalen Kristallhabitus, bei dem flache Prismenflächen dominieren.

Experimentell wurde gezeigt, dass die Bildung von Coesit unter nicht-hydrostatischen Bedingungen bereits um mehr als 10 kbar unterhalb der Gleichgewichtsphasengrenze möglich ist [Green, 1972; Naka, 1972].

Die Abbildungen 6a und 6b illustrieren die Gerüststruktur von Coesit.

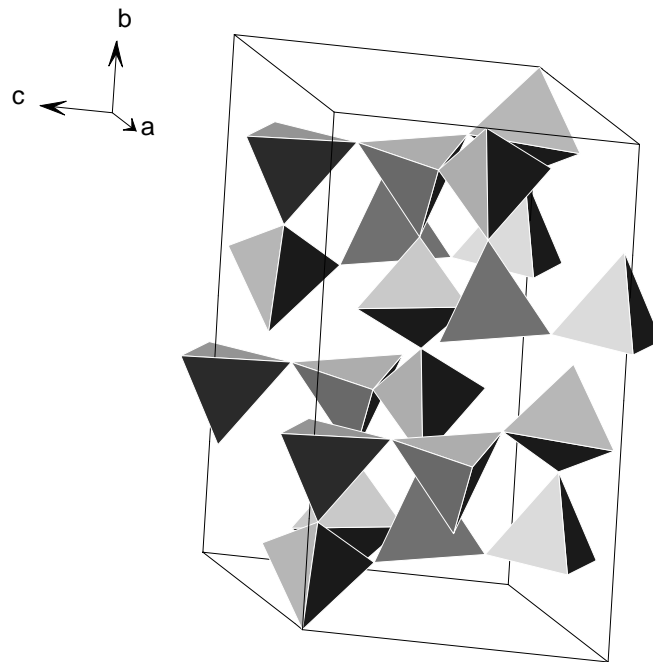


Abb. 6a: Elementarzelle von Coesit mit SiO₄-Tetraedern als Baueinheiten.

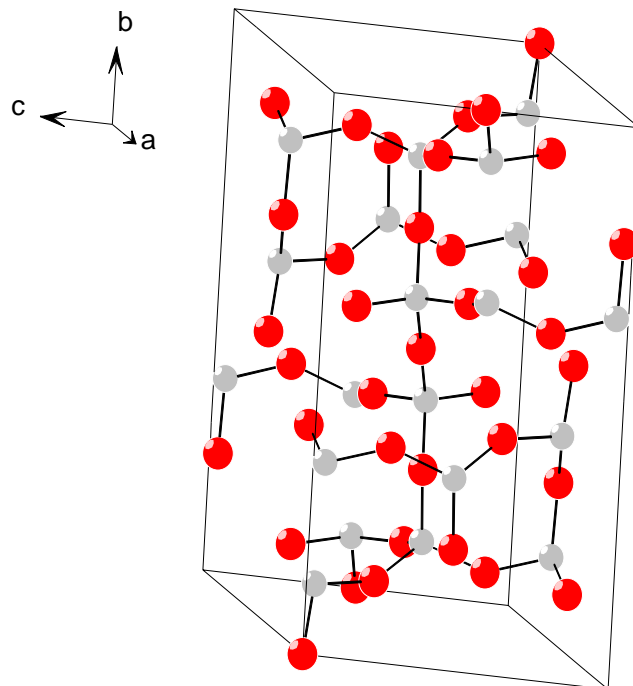


Abb. 6b: Atomanordnung in der Elementarzelle von Coesit; grau = Si, rot = O

2.2.3.2 Quarz

Die bekannteste Phase von SiO₂ ist Tief-Quarz oder α -Quarz. Er weist 2 Ringsysteme (6, 8er-Ringe) [Hobbs, 2000] auf. So wie andere kristalline Phasen häufig bei höherer Temperatur höhere Symmetrien annehmen, transformiert der trigonale α -Quarz oberhalb von 573°C displaziv zum hexagonalen β -Quarz. Da die Strukturen von α und β -Quarz relativ ähnlich sind und die Umwandlung zwischen beiden schnell und displaziv erfolgt, wird in dieser Arbeit vorwiegend die Umwandlung zwischen α -Quarz und Coesit behandelt. In der Erdkruste und in Erdoberflächensedimenten ist der α -Quarz ein häufig vorkommendes Mineral (Vol. 12%), das in allen sauren Gesteinen zu den Hauptgemengeteilen zählt. Industriell wird α -Quarz in großen Mengen hydrothermal produziert, um die fast immer anzutreffende Verzwillingung natürlicher Quarzkristalle zu vermeiden. Die trigonale, azentrische α -Quarz-Struktur ist wie bei Coesit gerüstartig aus eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern aufgebaut. Dabei bilden die Tetraeder zusammenhängende, rechts-oder linksläufig gewundene Spiralen parallel zur kristallographischen c₀-Richtung. Die Bezeichnung Links-oder Rechts-Quarz geht auf die morphologische Anordnung der Trapezoederfläche {56T1} in Bezug zum Hauptrhomboeder {10T1} zurück. Tabelle 3 fasst wiederum Gitterparameter unterschiedlicher Autoren zusammen.

Tab. 3: Gitterparameter α -Quarz; RG P 3₂21 (P3₁21); Z = 3 (Quelle: ICSD-Datenbank)

Autoren	a ₀ [Å]	c ₀ [Å]	V [Å ³]
Glennemann et al. (1992)	4.921(1)	5.416(1)	113.6
Levien et al. (1978)	4.916(1)	5.4054(4)	113.1
Lager et al. (1982)	4.9141(1)	5.4060(1)	113.1
Ogata et al. (1987)	4.9192(3)	5.4050(4)	113.3
Norby (1997)	4.9127(1)	5.4045(1)	113.0
Wright et al. (1981)*	4.9134(1)	5.4052(2)	113.1

* Neutronenstudie

Tabelle 4 enthält die Positionsparameter der Atome in α -Quarz-Struktur.

Tab. 4: Fraktionelle Atomkoordinaten α -Quarz, RG P 3₁21 [nach Glinneman et al., 1992]

Atom	Oxidationsstufe	Wyckoff-Symbol	x	y	z
Si 1	+4	3a	0.4698(2)	0	1/3
O 1	-2	6c	0.4151(5)	0.2675(4)	0.2139(1)

Der mittlere Tetraederwinkel θ beträgt ca. 109.5° und entspricht fast dem des idealen Tetraeders.

Der mittlere Sauerstoffbrückenwinkel π ist 144.3° (vgl. Abb. 5).

Bilder der Gerüststruktur des α -Quarzes sind in den Abb. 7a und 7b gezeigt.

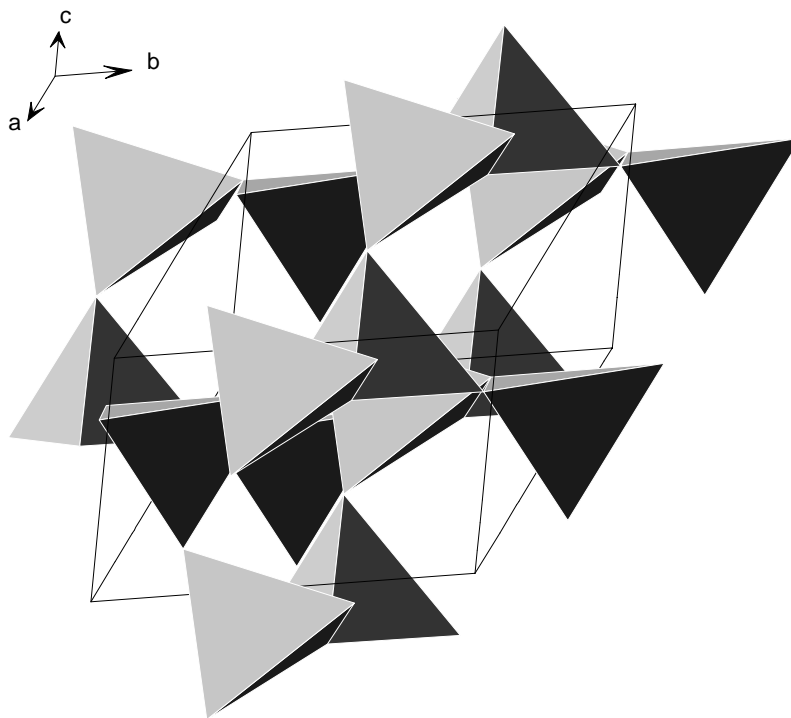


Abb. 7a: Elementarzelle von α -Quarz mit SiO₄-Tetraedern als Baumotiv.

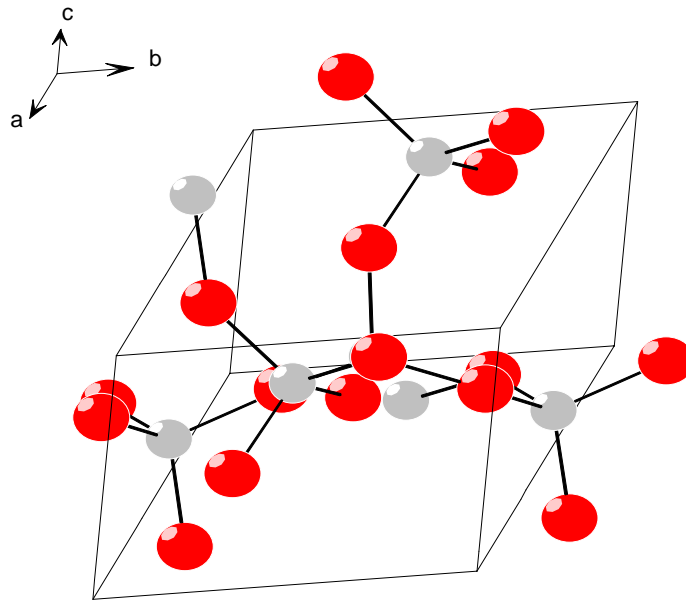


Abb. 7b: Atomanordnung in einer EZ von α -Quarz; grau = Si, rot = O.

2.2.4. Rekonstruktive Coesit-Quarz Umwandlung

Die Transformation von Coesit zu α -Quarz lässt sich nicht durch displazives Ausrichten von Si-O Bindungen wie etwa zwischen α - und β -Quarz herbeiführen. Es müssen vielmehr Bindungen völlig gelöst und neu geknüpft werden. Die aufzubringende Energie, um eine Si-O Bindung zu lösen, beträgt ca. 375 kJ/mol [Atkins]. Die Coesit \rightarrow Quarz Transformation ist daher als rekonstruktiv zu charakterisieren. Sie ist von erster Ordnung, diskontinuierlich und umfasst eine völlige Neuordnung der Tetraeder. Die Molvolumendifferenz von α -Quarz zu Coesit beträgt bei Normalbedingungen ca. 9.5 %. Um aus einer möglichen strukturellen Verwandtschaft die Neuorientierung der Tetraeder zwischen Coesit und α -Quarz zu erklären, wurden die Ringsysteme untersucht. Die Abbildungen 8ff und 9ff zeigen ausgesuchte 8er Ringsysteme von Silizium in Coesit und α -Quarz und ihre jeweiligen Orientierungen in den entsprechenden Strukturen.

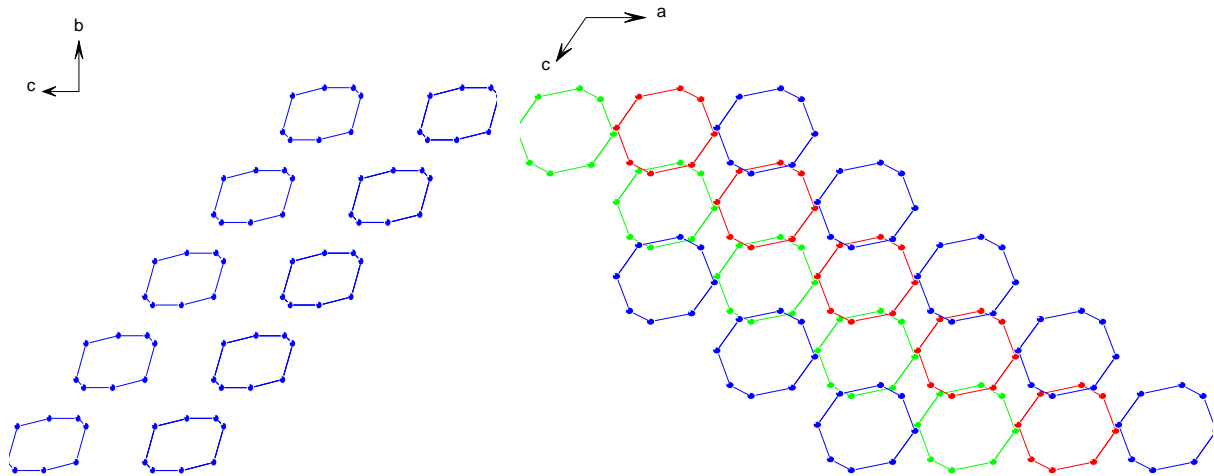


Abb. 8a: Coesit, Blickrichtung $\parallel [100]$ Abb. 8b: Coesit Blickrichtung $\parallel [010]$ (2-zählige Hauptachse); die roten, blauen und grünen Farben deuten die 8er-Ringe in unterschiedlichen Ebenen an.

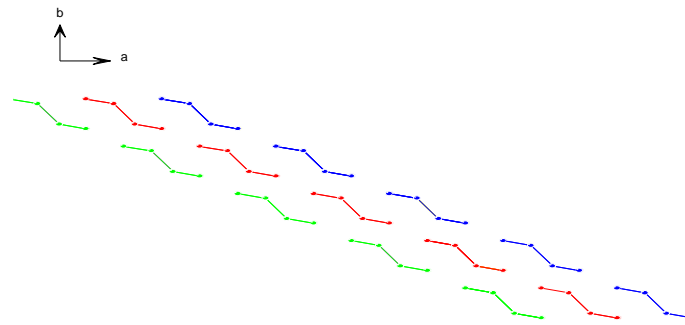
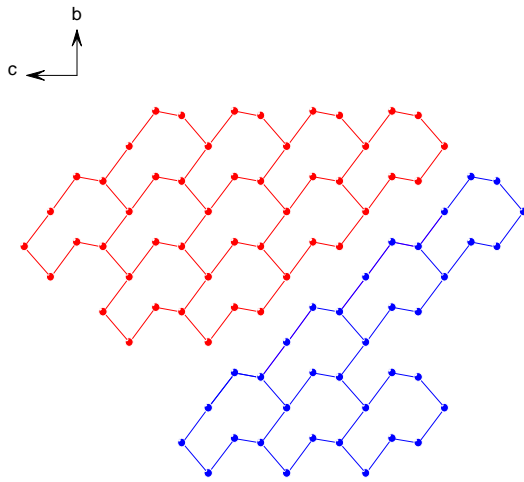
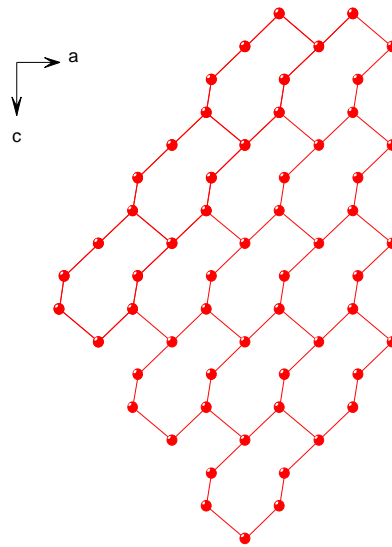
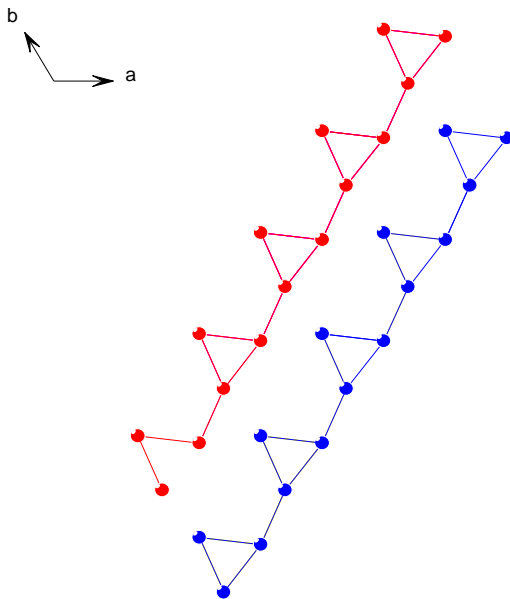
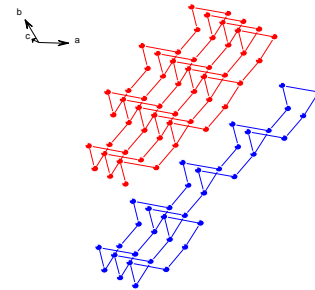


Abb. 8c: Coesit, Blickrichtung $\parallel [001]$

Abbildungen 8a-8c illustrieren eines der beiden 8er Ringsysteme von Silizium in Coesit. Diese 8er- Ringe sind nicht planar, sondern “sesselförmig” angeordnet. Die Si-Si-Abstände innerhalb eines Ringes variieren, wobei aufgrund der 2-zähligen Symmetrie der Ringe jeweils zwei Abstände je 3.116(98), 3.056(6), 3.077(23) und 3.196(32), $\langle 3.111 \rangle$ Å betragen [Araki, 1969]. Der Abstand zwischen Ringen in unterschiedlichen Ebenen (z.B. Abstand des blauen vom roten Ringsystem in Abb. 8c) beträgt ca. 4.8 Å.

Abb. 9a: α -Quarz, Blickrichtung $\parallel [10.0]$ Abb. 9b: α -Quarz, Blickrichtung $\parallel [01.0]$ Abb. 9c: α -Quarz, Blickrichtung $\parallel [00.1]$ (3-zählige Hauptachse)Abb. 9d: α -Quarz, Aufstellung gegenüber Abb. 9c verkippt.

Die Abbildungen 9a-9d zeigen einen von 40! möglichen [Hobbs, 2000] 8er Ringen von Silizium in α -Quarz. Die Ringe sind auch hier nicht planar, sondern sesselförmig aufgebaut. Die Abstände betragen wegen der trigonalen Symmetrie sämtlich 3.061(2) Å und sind somit ca .0.05 Å kürzer als im Coesit [Glinnemann, 1992]. Die Abstände zweier Ringsysteme (rote und blaue Ringe in Abb. 9a, 9c und 9d) liegen zwischen 4.4 und 4.8 Å. In den anderen 39 8er

Ringsystemen variieren die Abstände benachbarter Ringe zwischen 4.5 bis ca. 12 Å.

Eine Besonderheit des Coesits besteht darin, dass er auch zwei 4er-Ringe des Siliziums in der Struktur aufbaut, die lediglich noch in dem SiO₂-Polymorph Moganit [Stixrude, 2000] zu finden sind. Diese beiden 4er-Ringe sind im Coesit miteinander verbunden, bzw. 2 der 4 Silizium-Atome gehören gleichzeitig beiden Ringen an, von denen der eine Ring planar und der andere verdreht vorliegt. Diese beiden zusammengefügte Ringe sind allerdings nicht mit weiteren 4er-Ringen verknüpft, sondern existieren isoliert in der Struktur. Die Abbildungen 10ff veranschaulichen das isolierte Auftreten der Doppel-4er-Ringe im Coesit im Vergleich zu einem 8er-Ringsystem. Die Abstände variieren zwischen 3.012(4) über 3.077(2) zu 3.166(9); <3.085> Å [Araki, 1969].

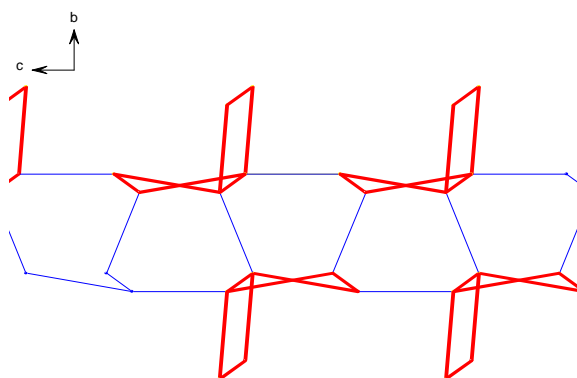
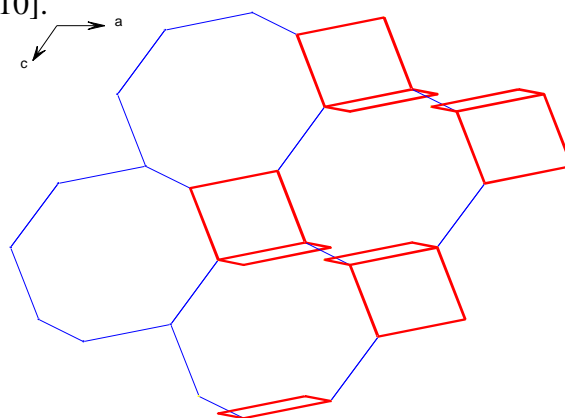


Abb. 10a: Coesit, Blickrichtung $\parallel [100]$. Die roten Linien zeigen die isolierten Doppel-4er-Ringe, die blauen Linien verdeutlichen ein 8er-Ringsystem.

Abb. 10b: Coesit, Blickrichtung $\parallel [010]$.
Farbcode s. Abb. 10a.



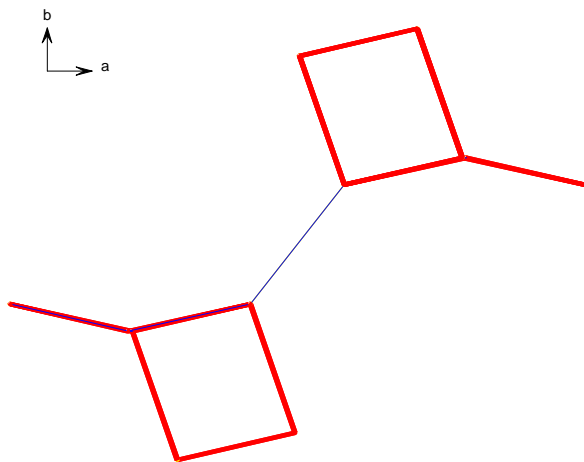


Abb. 10c: Coesit, Blickrichtung \parallel [001].
Farbcode s. Abb. 10a.

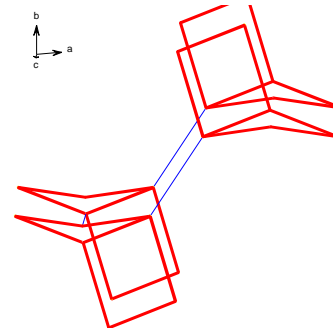


Abb. 10d: Coesit, Aufstellung gegenüber Abb. 10c verkippt.

Mit $3.012(4) \text{ \AA}$ ist einer der kürzesten Abstände zwischen Si-Si-Atomen in SiO₂-Polymorphen erreicht. Nur im Stishovit findet sich mit ca. 2.7 \AA ein noch kürzerer Si-Si-Abstand, wobei in diesem aber keine 4er-Ringe ausgebildet werden. Der kürzeste Abstand zwischen den isolierten Doppel-4er-Ringsystemen beträgt 3.077 \AA und ist gleichzeitig eine Bindung zwischen Silizium-Atomen in einem 8er-Ringsystem. Der kurze Abstand in einem Doppel-4er-Ring erklärt auch zwanglos die höhere Dichte des Coesits gegenüber α -Quarz.

Obwohl sowohl Coesit als auch α -Quarz 6er und 8er Ringe aufweisen, lassen sich diese nicht ineinander überführen. Bereits die Nachbarn der zweiten Koordinationssphäre in Coesit sind nicht mit denen im Quarz identisch. Genauso wie die 4er-Ringe des Siliziums im Coesit, die kein entsprechendes Pendant in der Quarzstruktur haben, müssen die Si-O-Bindungen der verknüpften Tetraeder vollständig gelöst und in der neuen Phase wieder geknüpft werden. Aus den Strukturbildern lassen sich keine strukturellen Beziehungen zwischen den Phasen feststellen, d.h. die Tetraederanordnungen der beiden Phasen können durch Transformation nicht ineinander überführt werden. Dieser Befund entspricht dem in Abb. 11 dargestellten Schema der Punktgruppenbeziehungen, das eine direkte displazive Umwandlung entlang einer Gruppen-Untergruppenbeziehung ausschließt.

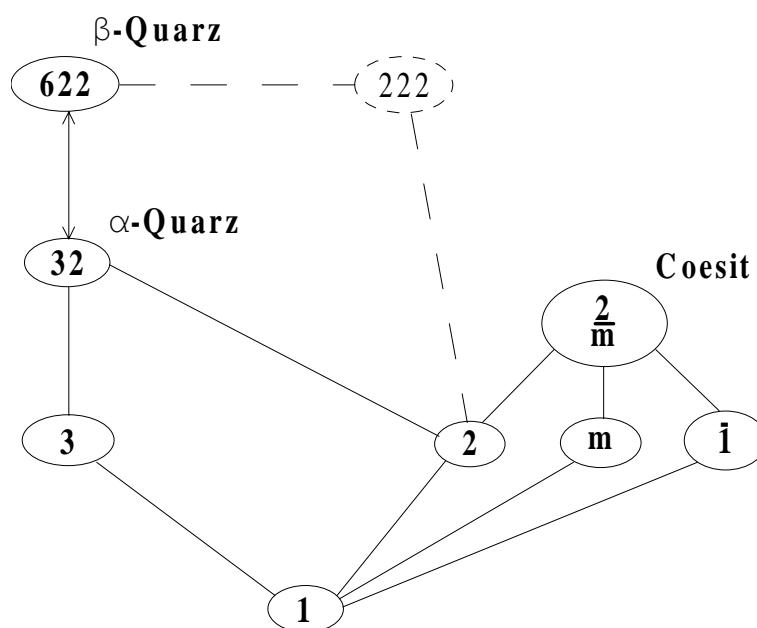


Abb.11: Gruppen-Untergruppe Beziehungen der Punktgruppen von α -Quarz und β -Quarz und Coesit.

Die azentrischen, enantiomorphen Strukturen von α -Quarz und β -Quarz stehen mit der zentrosymmetrischen Struktur von Coesit nur über die zweizählige Achse in Beziehung. Es konnte keine strukturelle Verwandtschaft der 2 zähligen Achsen des Quarz mit der 2 zähligen Hauptachse des Coesits gefunden werden.

Zusammenfassend lässt sich über die rekonstruktive Coesit-Quarz Transformation sagen, dass sich die Grundbaumotive (SiO_4 -Tetraeder) der Gerüststrukturen kaum verändern und daher Verknüpfungen von benachbarten Tetraedern vollständig gelöst und wieder neu geknüpft werden müssen, um von der Coesit zur Quarz-Struktur zu gelangen. Es findet kein Wechsel der Si-Koordination statt, der Bindungstyp ändert sich nicht und es besteht keine direkte Gruppen-Untergruppenbeziehung der Strukturen.

2.2.5. Glas und amorphe SiO₂-Modifikationen

Neben vielen kristallinen Phasen kommt SiO₂ auch in amorpher Form vor. In der Natur existiert Kieselglas, bekannt als Mineral Lechatelierit. Es entsteht durch Blitzeinschläge in Quarzsande

durch partielles Aufschmelzen. Industriell wird SiO₂-Glas in großen Mengen hergestellt. Die genaue Struktur ist bisher wenig bekannt. Nahordnung und mittelreichweitige Ordnung sind dagegen bereits in SiO₂- Gläser sehr gut bestimmt worden [Schlenz, 2002]. Wie in den kristallinen Phasen ist jedes Siliziumatom von 4 Sauerstoffatomen im Abstand von ca. 1.61 Å umgeben [Poulsen, 1994] und das sich daraus ergebende Tetraeder ist kaum verzerrt (θ ca. 110°). Jedes Sauerstoff-Atom ist wiederum mit zwei Silizium-Atomen verknüpft. Der Si-O-Si-Bindungswinkel (Sauerstoffbrückenwinkel) π zeigt wie im Coesit (136-150°) eine Verteilung von 120 bis 180° (linear gestreckt), wobei ein Verteilungsmaximum bei ca.144° liegt (Quarz: 144.3°) [Mozzi, 1969; Neuefeind, 1996]. Zusammenfassend lässt sich daher sagen, dass die Struktur von SiO₂-Gläsern im Nahbereich, denen der kristallinen Polymorphe (v.a. β -Christobalit [Wright, 1994]) ähnelt. Neben den beschriebenen Gläsern mit tetraedrischer Si-Koordination existieren ebenfalls amorphe Strukturen, die bei steigenden Drücken einen Koordinationswechsel von 4 über 5 nach 6 eingehen [Aziz, 1997; Binggeli, 1994; Badro, 1996; Cagin, 1997; Stixrude, 2000]. Diese amorphen Modifikationen wurden sowohl in experimentellen als auch in Molecular Dynamics Studien nachgewiesen. Im Phasendiagramm (s. Abb. 2) sind diese Phasen als *amorphes SiO₂ I* und *II* bezeichnet. Der Übergang von I nach II erfolgt in dem Druckbereich, in dem der Coesit-Stishovit-Übergang erwartet wird, der mit einer Änderung der Si-Koordination von 4 nach 6 verbunden ist.

2.2.6. Metastabilität der SiO₂-Polymorphe

Bis auf β -Quarz lassen sich alle kristallinen Phasen und die Schmelze (als sog. unterkühlte Schmelze) metastabil bei Normalbedingungen erhalten. So transformiert β -Tridymit im Phasenfeld des α -Quarzes erst bei 117°C zu α -Tridymit. Entsprechendes gilt für die $\beta \rightarrow \alpha$ -Christobalit Transformation (vgl. Abb.4). Coesit und β -Christobalit lassen sich bei $p = 0$ und 400°C nicht in den dort stabilen α -Quarz umwandeln (s. Kap.8.6.1).

2.2.7. Thermodynamische Grunddaten von SiO₂, Enthalpie und Dichten

Für die Bildung von α -Quarz und Coesit aus den Elementen Si und O ergeben sich die in Tabelle 5 erhaltenen, recht ähnlichen Werte:

Tab.5 Bildungsenthalpien von Coesit und α -Quarz bei 298°K

	ΔH^0 [kJmol ⁻¹]	Referenz
α -Quarz	-910.7	Navrotsky 1995
Coesit	-907.6(1.4)	Hemingway et al. 1998

In Tabelle 6 sind aus der Literatur entnommene Standardumwandlungs-Enthalpien und Entropien für die Quarz \rightarrow Coesit Transformation aufgelistet.

Tab. 6: Enthalpien und Entropien für das System α -Quarz \rightarrow Coesit bei 298°K

ΔH^0 [kJmol ⁻¹]	ΔS^0 [kJmol ⁻¹ K ⁻¹]	Referenz
5.06(63)	- 0.96	Holm et al. 1967
3.8	- 0.96	Swamy et al. 1994
3.45(5)	- 1.9(2)	Bose et al. 1995
3.40(56)	- 1.4(5)	Akaogi et al. 1995
2.7(5)	-5.0(4)	Navrotsky 1995

Es ist interessant zu beobachten, dass im Laufe der Jahre für die Umwandlungsenthalpie ein immer kleinerer Wert bestimmt wurde, wobei die Autoren selber auf eine Abhängigkeit von der Korngröße auf den gemessenen Wert hinwiesen [Hemingway, 1995; Navrotsky, 1995].

Die Silizium-Koordinationen, die Dichten, die Raumgruppen RG und die Formeleinheiten Z in der Elementarzelle EZ der SiO₂-Polymorphen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tab. 7: Si-Koordinationen, Dichten, RG und Z von SiO₂-Modifikationen, Normalbedingungen

Modifikation	Si-KZ	Dichte [gcm ⁻³]	RG	Z
α-Quarz	4	2.648	P3 ₁ 21, P3 ₂ 21	3
β-Quarz	4	2.534	P6 ₂ 22	3
α-Tridymit	4	2.269	C1c1	48
β-Tridymit	4	2.195	P6 ₃ /mmc	4
α-Christobalit	4	2.318	P4 ₁ 2 ₁ 2	4
β-Christobalit	4	2.174	P2 ₁ 3	8
Coesit	4	2.905	C12/c1	16
Moganit	4	2.616	I12/a1	12
Keatit	4	2.503	P4 ₃ 2 ₁ 2	4
Stishovit	6	4.291	P4 ₂ /mnm	2
amorph I	4-5-6	2.49	-	-
amorph II	6	> 3.5	-	-

2.2.8. Kompressibilitäten von Quarz und Coesit

Abschließend sind die Kompressibilitätsdaten von α-Quarz und Coesit tabellarisch aufgelistet. Das Kompressionsmodul K_0 und seine Ableitung nach p , K' , sind die Koeffizienten, die in die Birch-Murnaghan-Gleichung [Birch, 1947; Murnaghan, 1937] eingehen:

$$p = \frac{K_0}{K'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-K'} - 1 \right]_T \quad (1)$$

$$K_0 = -V \left(\frac{\delta p}{\delta V} \right)_T \quad K' = \left(\frac{\delta K_0}{\delta p} \right)_T = -V \left(\frac{\delta p}{\delta p \cdot \delta V} \right)_T \quad (2)$$

K_0 : (bar), T: Temperatur (°K), p: Druck (bar), V: aktuelle Volumen und V_0 das Volumen bei Normalbedingungen (1 bar, Raumtemperatur).

Da die Birch-Murnaghan-Gleichung bis zu einer Volumenänderung von bis zu ca. 15 % gültig ist, lässt sie sich auch auf das Coesit-Quarz-System (Mol-Volumenänderung ca. 10 %) anwenden. In Tabellen 7 und 8 werden verschiedene Ergebnisse aus Literaturdaten aufgelistet.

Tab. 8: Birch-Murnaghan Koeffizienten von α -Quarz bei RT und $p = 0$

K_0 [kbar]	K'	Referenz
371(2)	6.2(1)	Levien et al. (1980)
340(4)	5.7(9)	Hazen et al. (1989)
280-440	4.0-8.0	Boisen und Gibbs (1993)

Tab. 9: Birch-Murnaghan Koeffizienten von Coesit bei RT:

K_0 [kbar]	K'	Referenz
960(30)	8.4(1.9)	Levien und Prewitt (1981)
890-1090	~ 8.0	Boisen und Gibbs (1993)

Abbildung 12 zeigt die nach V/V_0 umgeformte Birch-Murnaghan-Funktion für die Daten von Coesit und α -Quarz.

Die Kurven machen deutlich, dass Quarz wesentlich kompressibler als Coesit ist. So betragen die relativen Volumenänderungen bei 25 kbar für α -Quarz ca. -6%, wohingegen für Coesit nur eine Änderung von ca. -2% vorliegt.

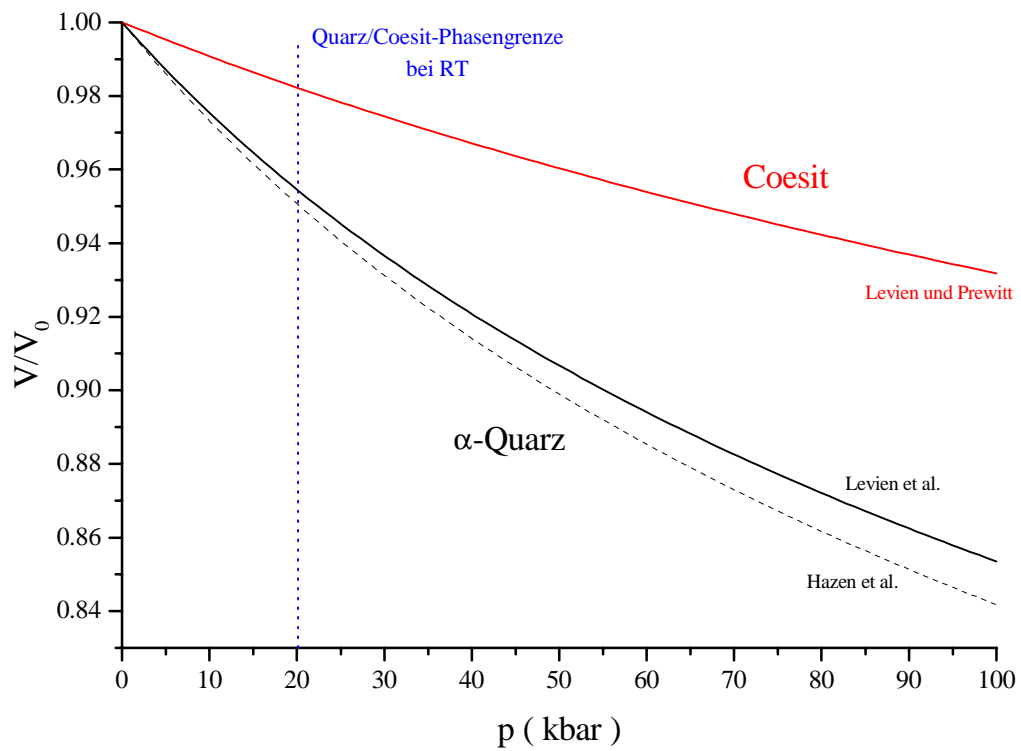


Abb. 12: Relative Volumenänderungen V/V_0 für Coesit und α -Quarz in Abhängigkeit vom Druck p bei RT.

3. Messmethoden

3.1. Röntgenbeugung an kristallinen Pulverpräparaten

Wenn Strahlung (Röntgen, Neutronen oder Elektronen) auf einen Kristall trifft, wird die einfallende Strahlung an der Streudichteverteilung bzw. den Streuzentren gebeugt. Die gestreuten Wellen überlagern sich und löschen sich im allgemeinen durch Interferenz aus. Nur diejenigen interferierten Wellen, die in gleicher Phase schwingen, überlagern sich konstruktiv. Die Bedingungen dafür lauten in der einfachsten Form (Laue-Gleichungen):

$$\begin{aligned} \vec{a} \cdot \vec{h} &= h \\ \vec{b} \cdot \vec{h} &= k \\ \vec{c} \cdot \vec{h} &= l \end{aligned} \quad (3)$$

wobei

$$\vec{h} = \frac{\vec{s} - \vec{s}_0}{\lambda} \quad (3a)$$

\vec{a} , \vec{b} , \vec{c} : kristallographische Achsen

\vec{s}_0 : Einheitsvektor des einfallenden Strahls

\vec{s} : Einheitsvektor des gebeugten Strahls

λ : Wellenlänge der Strahlung

\vec{h} : Streuvektor, der senkrecht zur reflektierenden Netzebenenschar (hkl) mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} steht;

h, k, l: reziproke Gitterpunkte

Eine skalare Formulierung der Reflexbedingung lautet (Braggsche Gesetz):

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (4)$$

n: Ordnung der Interferenz

d_{hkl} : Netzebenenabstand einer reellen Netzebenenschar

λ : Wellenlänge der Röntgenstrahlung

2θ : Beugungswinkel

Die Netzebenenabstände d_{hkl} sind charakteristische Materialgrößen, die durch die Metrik der Kristallstruktur bestimmt werden. Somit bleiben zwei freie Parameter bei der Röntgenbeugung: die Wellenlänge und der Beugungswinkel, von denen jeweils einer festgehalten und der andere variiert werden kann. Damit eröffnen sich zwei unterschiedliche Messmethoden:

3.1.1. Winkeldispersive Röntgenbeugung am Pulver

Bei den konventionellen oder winkeldispersiven Röntgendiffraktometern (z.B. Siemens D 5000) verwendet man monochromatische Strahlung $\lambda = \text{const.}$ (z.B. Cu $K\alpha = 1.5405 \text{ \AA}$). Die einzelnen Netzebenenscharen werden dann durch gekoppelte Drehung der Probe (Winkel θ) und des Detektors (2θ) in Reflexionsstellung (Erfüllung der Braggschen Bedingung) gebracht:

$$\lambda_0 = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (5)$$

Der Beugungswinkel 2θ ist die experimentelle Variable. Durch Umfahren der Probe mit einem Detektor können die Winkel $2\theta_{hkl}$ und folglich die zugehörigen Netzebenenabstände d_{hkl} sowie die Reflexintensitäten I_{hkl} ermittelt und das kristalline Material bestimmt werden.

Aus den registrierten Intensitäten I_{hkl} der Streustrahlung kann darüber hinaus die Struktur des Kristalls abgeleitet werden.

Vorteile dieser Methode sind:

- sie ist mit einfachen technischen Mitteln realisierbar
- die winkeldispersiven Diagramme zeigen eine ausreichend hohe Auflösung
- sowie ein ausreichend gutes Signal/Rausch-Verhältnis und einem i. a. konstanten Untergrund
- der Einsatz linear-positionsempfindlicher Detektoren ist möglich

Als Nachteile sind zu benennen:

- es ist eine Monochromatisierung der weißen (Brems-) Röntgenstrahlung nötig (damit Intensitätsverlust)
- bei Benutzung von Monochromator-Filtern ist eine Überlagerung bzw. Aufspaltung in $K\alpha_1$ und $K\alpha_2$ vorhanden, daraus
- ergeben sich schwierige Linienprofile (Auswertungsproblem)
- wegen der Notwendigkeit zur Probenbewegung erschwerte Untersuchungen unter extremen Bedingungen wie Hochdruck und Hochtemperatur. Durch die zu p und T-Erzeugung wird der Winkelbereich der Beugung eingeschränkt

3.1.2. Energiedispersive Röntgenbeugung

Die zweite Methode arbeitet mit weißer Röntgenstrahlung und damit mit variabler Wellenlänge. In diesem Fall spricht man von energiedispersiver Röntgenbeugung. Die unter einem festem Beugungswinkel $2\theta_0$ gebeugte Strahlung wird mit Hilfe eines energiewahligen Halbleiterdetektors (Ge, Si) analysiert. Die Bragg-Gleichung lautet nunmehr:

$$\lambda_{hkl} = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_0 \quad (6)$$

Wegen

$$E_{\text{Photon}} = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (7)$$

E: Energie des einfallenden Photons [keV] h: Plancksche Konstante [$4.136 \cdot 10^{-18}$ keVs]
c: Lichtgeschwindigkeit [$2.99 \cdot 10^{18}$ Ås⁻¹] λ: Wellenlänge [Å]

können Reflexintensitäten immer dann beobachtet werden, wenn:

$$E_{hkl} = \frac{12.39854}{2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta_0} \quad [\text{keV}] \quad (8)$$

Vorteile dieser Methode sind:

- einfacher stationärer Versuchsaufbau ohne bewegliche Teile
- erlaubt , unabhängig von der Probenkammer, Untersuchungen unter extremen p, T Bedingungen
- erzeugt einfaches Linienprofil der Reflexe (Gausskurven)
- das gesamte Energie-Spektrum wird gleichzeitig erfasst (wichtig für die Erfassung der Kinetik einer Reaktion)

Als Nachteile sind zu beachten:

- hohe erforderliche Primärintensität (Drehanode, Synchrotron) ist nicht an jedem Ort verfügbar
- Spektren zeigen aufgrund der beschränkten Energieauflösung der Halbleiterdetektoren (bei Ge ca. 200 eV) begrenzte Auflösung. Bei einem Beugungswinkel 2θ von 3.5° und einer Energie von 30 keV beträgt z. B. $\Delta d \approx 0.022 \text{ \AA}$; dadurch kommt es zu
- Peaküberlappungen
- die Spektren können Fluoreszenz-Peaks enthalten

[Will, 1982; Parise, 2000]

3.1.2.1 Reflexintensitäten bei energiedispersiver Röntgenbeugung an kristallinen Pulvern

Neben der Gittermetrik, gegeben durch a_0, b_0, c_0 sowie α, β, γ , die aus den Reflexlagen abgeleitet wird, sind auch die Reflexintensitäten $I(\vec{h})_{\text{hkl}}$ wichtig, mit deren Hilfe die Verteilung der atomaren Bausteine im Kristall ermittelt werden kann. Durch Untersuchungen der Kinetik, mit denen Wachstum und Verschwinden von Phasen qualitativ und quantitativ verfolgt werden, kann man aus den Reflexintensitäten die Anteile der unterschiedlichen Phasen eines Gemenges bestimmen. Für eine reine Phase ist die Intensität eines Reflexes gegeben durch:

$$I(\vec{h}) = K(\vec{h}, E) \cdot I_0(E) \cdot |F(\vec{h})|^2 \quad (9)$$

$I_0(E)$: energieabhängige Primärintensität $F(\vec{h})$: Strukturfaktor

$K(\vec{h}, E)$: Korrekturfaktor

$$K(\vec{h}, E) = K_0(E) \cdot LP(2\theta) \cdot A(E) \cdot H \quad (10)$$

$K_0(E) = e^2/mc^2$: klass. Elektronenradius $LP(2\theta)$: Lorenz-Polarisationsfaktor für 2θ

$A(E)$: energieabhängiger Absorptionsfaktor H : Flächenhäufigkeitsfaktor

3.1.2.1.1. Energieabhängige Primärstrahlverteilung $I_0(E)$

Die energieabhängige Primärstrahlverteilung kann bei Synchrotronstrahlung in guter Näherung approximiert werden [Landau, 1977]:

$$I_0(E) = \sqrt{\frac{E_c}{E}} \cdot e^{-\frac{E}{E_c}} \quad (11)$$

E_c : kritische Energie des Beschleunigers (16.6 keV für Doris III am DESY in Hamburg).

3.1.2.1.2. *Energieabhängige Absorption*

Die Berechnung der linearen Absorption bei Transmission durch eine Probe mit der Dicke t lautet:

$$\frac{I}{I_0} = A(E) = e^{-\mu(E)t} \quad (12)$$

$\mu(E)$: linearer Absorptionskoeffizient [mm^{-1}] t : Dicke der Probe [mm]

Der lineare Absorptionskoeffizient einer Verbindung lässt sich aus den Massenabsorptionskoeffizienten der Elemente ermitteln:

$$\mu(E) = \rho \cdot \sum_i g_i \cdot \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (13)$$

ρ : Dichte [gcm^{-3}] (μ/ρ) : Massenabsorptionskoeffizient des Elementes i [cm^2g^{-1}] $g_i = m_i/M$: Massenanteil der i -ten Atomsorte am Molgewicht

[International Tables for X-Ray Crystallography Vol. III]

3.1.2.2. *Optimale Auflösung für energiedispersive Röntgendiffraktometrie*

Die Halbwertsbreite FWHM eines Peaks auf der Energieskala E hängt u. a. vom festgehaltenen Beugungswinkel $2\theta_0$ ab und bestimmt die Auflösung der d -Werte in der energiedispersiven Röntgendiffraktometrie. Für die Frage, welcher Beugungswinkel $2\theta_0$ bei gegebener Primärstrahldivergenz $\Delta\theta_0$ hinsichtlich FWHM optimal ist, fanden Buras et al. [Buras, 1977] den Zusammenhang:

$$\delta d_{FWHM} = \frac{d}{C \cdot \sin \theta_0} \cdot \sqrt{(\Delta E_{amp} \cdot d \cdot \sin^2 \theta_0)^2 + 5.5 \cdot F \cdot \epsilon \cdot C \cdot d \cdot \sin^3 \theta_0 + C^2 \cdot \cos^2 \theta_0 (\Delta \theta_0)^2} \quad (14)$$

$\approx FWHM$

δd_{FWHM} : Halbwertsbreite eines Peaks auf der Netzebenenabstandsskala [\AA]

d : Netzebenenabstand [\AA] C : 6.199 [keV \AA] F : Fanofaktor = 0.11

$2\theta_0$: Beugungswinkel $\Delta\theta_0$: Primärstrahldivergenz

ΔE_{amp} : Energieauflösung des Detektors

ϵ : Energie der Elektronen-Loch-Paar Bildung = 2.96 eV für Germanium

In Abbildung 13 wird die Abhängigkeit der Halbwertsbreite vom Beugungswinkel für verschiedene Primärstrahldivergenzen dargestellt. Man erkennt, dass bei hinreichend geringem $\Delta\theta$ und geringer Primärstrahldivergenz, im Gegensatz zur winkeldispersiven Methode, die Auflösung durch Messen bei größeren $2\theta_0$ nicht verbessert wird, sondern dass praktisch für jede Primärstrahldivergenz ein $2\theta_0$ existiert, bei dem FWHM minimal ist. Für Experimente, die am HASYLAB in Hamburg durchgeführt werden, empfiehlt sich ein Beugungswinkel $2\theta_0$ von ca. 7° und einem $\Delta\theta$ von ca. 0.05° , bei dem in Abhängigkeit vom Netzebenenabstand d Peakhalbwertsbreiten zwischen 0.025 und 0.075 \AA erzielt werden können.

Als Konsequenz aus Gleichung (14) wurden für die Transformationsexperimente Coesit \rightarrow Quarz Beugungswinkel $2\theta_0$ zwischen 7° und 9° gewählt. Für den stärksten Coesit-Peak $d_{040} = 3.09 \text{ \AA}$ erhält man so ein $\Delta d/d$ von 0.031 und für Quarz $d_{01\bar{1}1} = 3.34 \text{ \AA}$ ein $\Delta d/d$ von 0.033.

3.2. Textur in der Probe

Bei der Röntgenbeugung an Pulvern in Hochdruckzellen trifft man, auch bei hydrostatischen Druckbedingungen in der Hexaedergeometrie, wiederholt auf das Problem der Textur, d.h. der Einregelung der Pulverkörner mit bevorzugten Orientierungen. Dieser Effekt wird um so

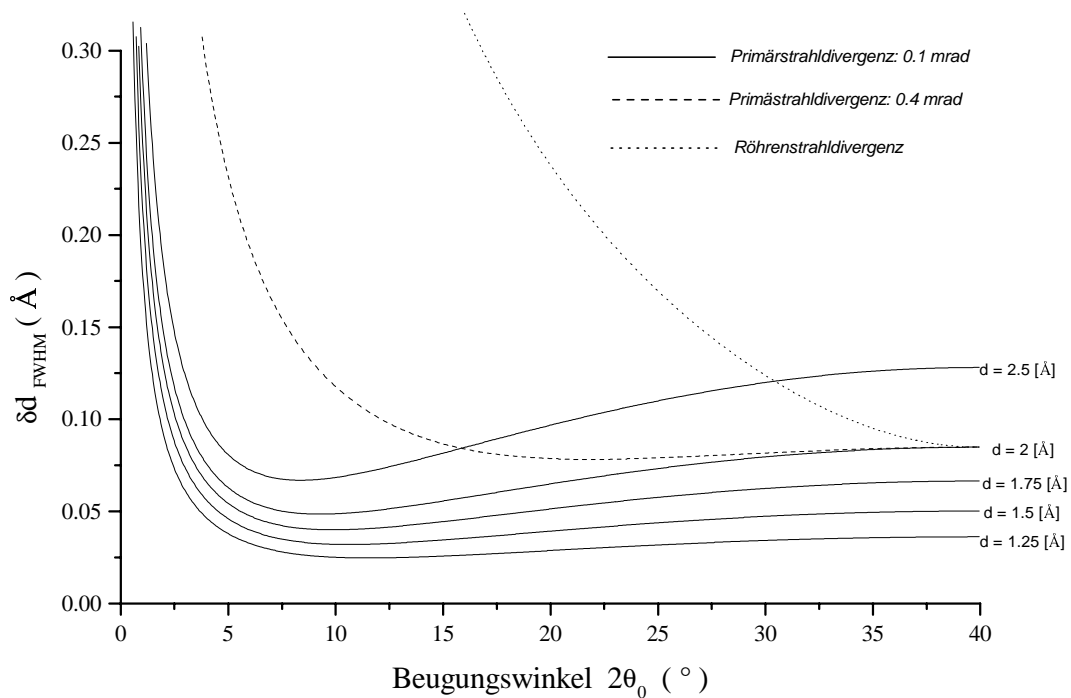


Abb.13: Halbwertsbreiten FWHM der Reflexlinien in Abhängigkeit vom Beugungswinkel 2θ , berechnet für unterschiedliche Primärstrahldivergenzen.

deutlicher, je geringer das Volumen der zur Beugung beitragenden Substanz ist. Diese Situation entsteht bei kleinen Strahlquerschnitten, mit denen nur ein begrenzter Ausschnitt der Probe, der dadurch für die ganze Probe nicht unbedingt repräsentativ sein muss, analysiert werden kann. Bei der Auswertung der Hochdruckexperimente in der MAX80 in Hamburg mit dem TEM (s. Kap.9) hat sich jedoch gezeigt, dass die Kristallite von Coesit und Quarz häufig annähernd isometrische Formen und, bezüglich des Strahlquerschnittes, kleine Abmessungen ($\sim 5 \mu\text{m}$) aufwiesen. Vereinzelt verzerrten große, neugebildete Quarzkristalle die Auswertung; d. h. nur ein Quarzkristall lag im Strahlfokus (s. Kap. 4.2), so dass man nicht mehr von einer statistisch verteilten Pulverprobe, sondern von einem "Quasi-Einkristall" ausgehen musste. Diese Fälle zeichneten sich dann durch einen sehr starken und sprunghaften Anstieg der Quarzphase aus. Das Quarz/Coesit-Verhältnis blieb dann nach Überprüfung und trotz Neufokussierung des Strahles nach kurzer Reaktionszeit konstant. Diese Fälle flossen nicht in die Ergebnisse ein.

4. Versuchsaufbau

4.1. Hochdruckwerkzeuge

Für Hochdruck- und Hochtemperatur-Experimente (HP-HT) steht inzwischen eine größere Anzahl von unterschiedlichen Werkzeugen zur Verfügung. Bei allen Werkzeugen ist die Grundkonzeption gleich: Eine Presskraft wirkt über primäre und sekundäre Medien auf die eigentliche Probe. Primäre Kraftüberträger sind sehr harte Werkstoffe wie Hartmetall (W_xC_y), dessen Bruchfestigkeit bei ca. 50 t pro mm^2 liegt. Weitere Materialien sind Diamant und kubisches Bornitrid, die zwar höhere Bruchfestigkeiten aufweisen (ca. 65 t pro mm^2), aber als nichtleitende Substanzen ungeeignet für die weit verbreiteten elektrischen Widerstandsheizungen sind. Das möglichst hydrostatisch Druck übertragende sekundäre Medium kann ein Gas (Helium, Argon o. ä.), eine Flüssigkeit (Wasser, Glycerin o. ä.) oder ein Feststoff (Pyrophyllit, Graphit, Bornitrid o. ä.) sein. Mit Hilfe interner Heizer wie Graphitwiderstandsöfen oder Heizdrähten, die in die Hochdruckeinbauten integriert werden, lassen sich Temperaturen von bis zu 2000°C erzielen. Proben in Diamantsqueezern (Einkristalle, Pulver) können durch externe Laser aufgeheizt werden. Im Gegensatz zu den internen Heizungen ist allerdings bei laseraufgeheizten Proben der Temperaturgradient in der Diamanthyochdruckzelle sehr groß.

Ein Problem bei allen Festkörperhochdruckzellen ist die kontrollierte Spannungsverteilung sowohl in den kraftübertragenden Teilen als auch in der Probe. Die Versuchsbedingungen werden daher meistens so gestaltet, dass Änderungen möglichst in Richtung von Druckzunahmen erfolgen, wobei für jeden eingestellten Druck steigende und fallende Temperaturverläufe gewählt werden können. Versuchsreihen mit sukzessiv fallenden Drücken werden dagegen möglichst vermieden, da die im Druckeinbau verbleibenden Spannungen nur langsam relaxieren. Je größer die Druckdifferenz und je kürzer die Zeit zwischen Hochdruck- und Normalzustand ist, desto höher ist der Restspannungszustand im System. Während Restspannungen der kraftübertragenden Medien nur zu mechanischen Instabilitäten der Hochdruckzellen führen, betrifft dieser Zustand v.a. die zu untersuchende Probe. Dies führt dazu, dass die im Anschluss an das Hochdruckexperiment stattfindenden Untersuchungen z.B. durch eine Texturierung der Probe, die primär auf die Versuchsbedingungen zurückzuführen ist, erschwert werden. In den meisten Fällen ist die Entspannungszeit der Hochdruckeinbauten so

langsam, dass eine kontrollierte Druckdurchführung in Experimenten mit druckentlasteten Schritten gar nicht mehr möglich ist [Green, 1966; Mao, 1998]. In dieser Arbeit wurden daher vorzugsweise Experimente bei aufsteigenden Drücken durchgeführt.

Abbildung 14 gibt eine schematische Übersicht über Druck- und Temperaturbedingungen diverser Werkzeuge, sowie die dabei üblicherweise einsetzbaren Probenvolumina.

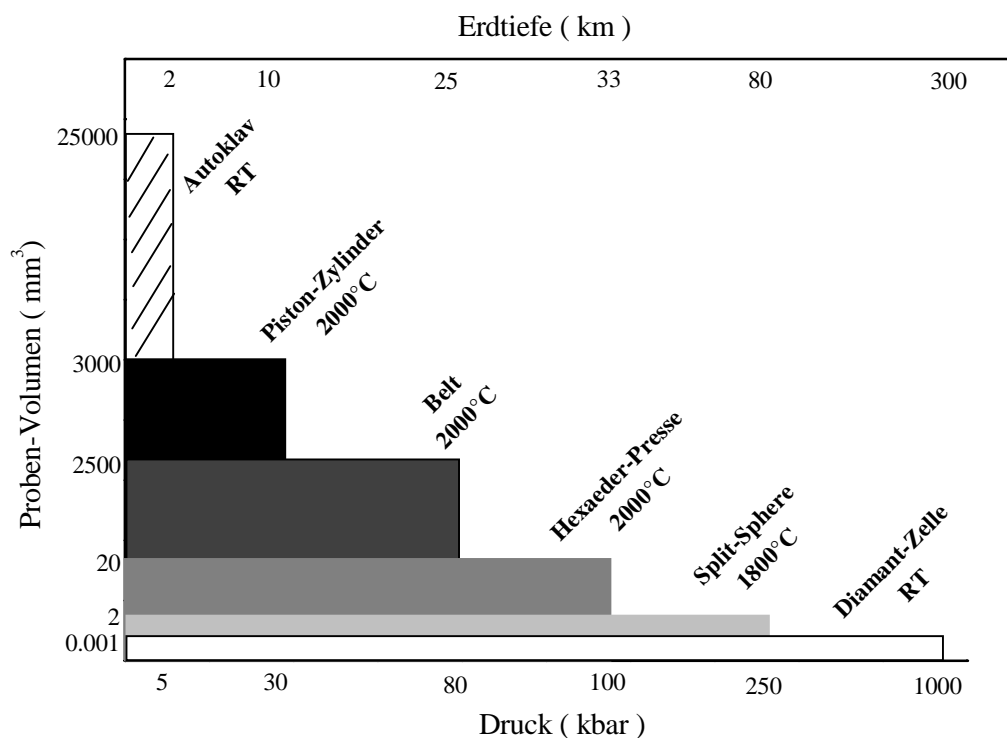


Abb.14: Zusammenstellung von Hochdruckwerkzeugen. Die Achseneinteilungen der Probenvolumina und des Druckes sind nicht linear. Die Temperaturangaben der Werkzeuge geben routinemäßig realisierte Temperaturen an. Im Einzelfällen können deutlich höhere Werte erzielt werden. Die angegebenen Volumina sind die Minimalwerte, die durch den jeweils maximal erreichbaren Druck vorgegeben sind. In einer Hexaederpresse lassen sich so bei einem Höchstdruck von ca. 40 kbar bis zu 100 mm³ Probe prozessieren.

Die meisten Versuche der hier vorgestellten Arbeit wurde in einer Vielstempel-Apparatur in Hexaeder-Geometrie mit der Typenbezeichnung MAX80 (Multi-Anvil-X-ray aus dem Jahr 1980) durchgeführt. Die Röntgenuntersuchungen unter in-situ Bedingungen fanden überwiegend am energiedispersiven Messplatz F2/1 HASYLAB am DESY/Hamburg statt, während die Langzeitversuche in einer baugleichen Zelle HPX97 (Hochdruck-Presse für X-Ray aus dem Jahr 1997) am Bonner Mineralogischen Institut durchgeführt wurden. Die prozessierten Proben der Langzeitversuche wurden nach Beendigung der Experimente jeweils winkeldispersiv und/oder mit anderen, spektroskopischen Methoden untersucht.

Hohe Temperaturen ($> 1000^{\circ}\text{C}$) lassen sich in Hochdruckwerkzeugen nur schwer über einen langen Zeitraum aufrechterhalten, da deren Bauteile sich, insbesondere die Stempel, stetig erwärmen und dadurch an Festigkeit verlieren. So enthält z.B. die Matrix der WC-Stempel Kobalt, um die Druckfestigkeit zu erhöhen. Ab ca. 400°C beginnt das Kobalt jedoch aus der Matrix herauszudiffundieren, so dass unter Last Stempelverformungen bzw. im Extremfall Stempelbrüche erfolgen können. Um dies zu verhindern, wurde für die Bonner Hexaeder-Pressen eine eigene Stempel-Kühlung mit Wasser konstruiert (Abb.18), mit deren Hilfe sich Versuche bis zu 800°C über mehrere Tagen problemlos durchführen lassen. Bei den Experimenten in Hamburg hingegen mussten hohe Temperaturen nach spätestens 4 Stunden heruntergefahren werden, da die Temperatureaufnahme der Druckzelle bzw. die Temperaturerhöhung des gesamten Versuchsstandes risikoarme Versuchsdurchführung nicht mehr zuließen.

4.2. Wirkungsweise und Aufbau der Hexaeder-Pressen

Die Abbildungen 15 und 16 zeigen schematisch den Aufbau und die Maße sowie die Wirkungsweise der baugleichen Hamburger und Bonner Hexaederpressen.

4. Versuchsaufbau

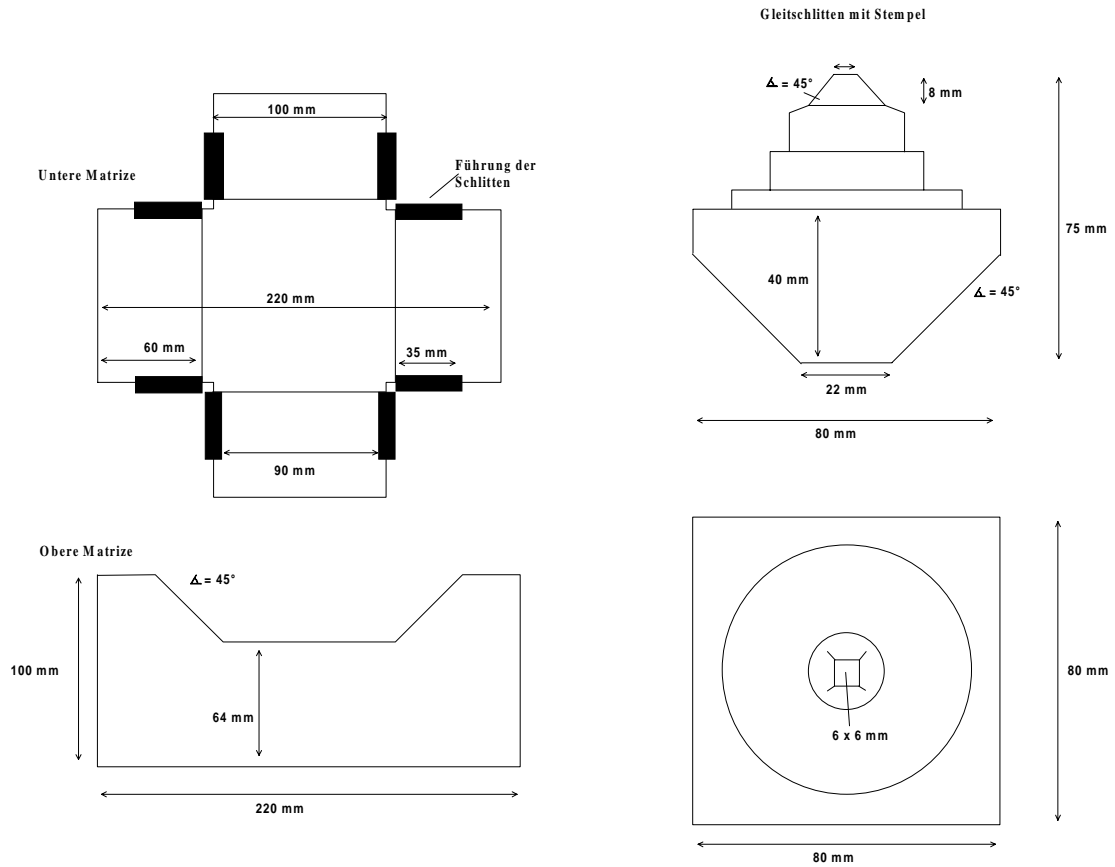


Abb. 15: Abmessungen der Hexaederpressen in Bonn und Hamburg

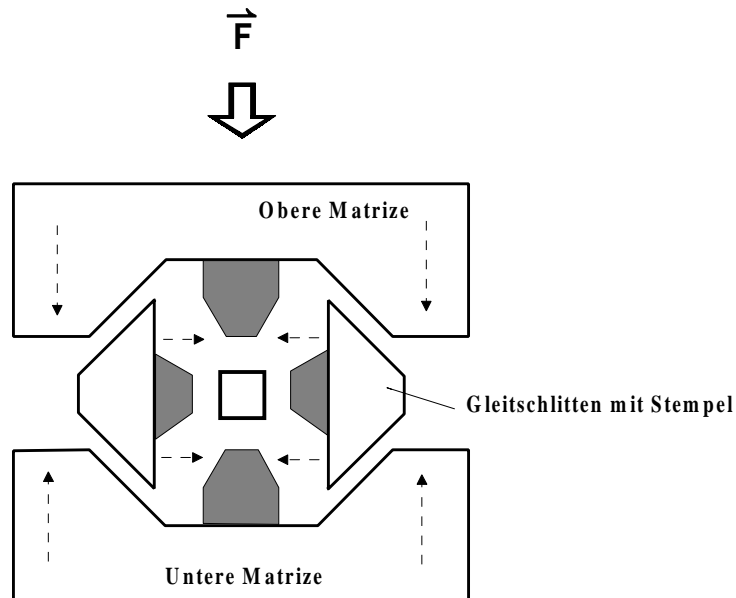


Abb.16: Bewegungsrichtungen (gestrichelte Pfeile) der Matrizen und der Gleitschlitten, auf denen die Stempel sitzen.

Eine uniaxiale Presskraft \vec{F} wirkt auf die obere Matrize, die ihrerseits die Kraft über 4 Gleitflächen gleichmäßig auf alle 6 Einzelstempel aus Hartmetall (WC) mit quadratischen Pressflächen verteilt. Die Zellkanten des würfelförmigen Probencontainers sind dabei anfangs länger als die Kanten der Pressflächen, so dass Container-Material (Bor-Epoxid, Pyrophyllit) unter Krafteinwirkung teilweise zwischen den Stempeln herausfließen und die Seitenflächen letzterer unterstützen kann. Wegen dieser Spalte eröffnet sich die Möglichkeit, Probensubstanzen mit spektroskopischen Methoden zu analysieren.

In Abbildung 17 ist der Aufbau des Experimentierstandes am energiedispersiven Messplatz F2/1 HASYLAB am DESY/Hamburg schematisch dargestellt. Die Abbildungen 18-22 zeigen weitere Details und den Strahlverlauf durch die Hexaederpressen sowohl in Hamburg als auch in Bonn.

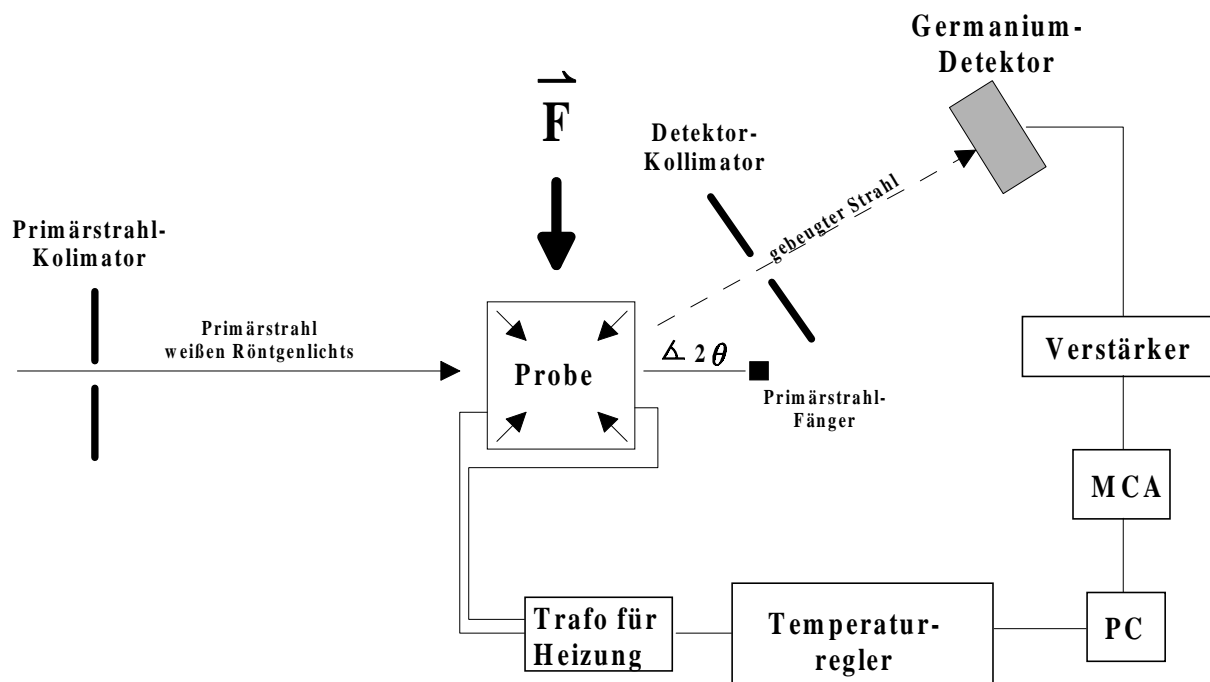


Abb.17: Schematischer Aufbau des Experimentes am Hamburger energiedispersiven Messplatz. MCA: Multi-Channel-Alyzer zur Energiediskriminierung (2048 Kanäle).

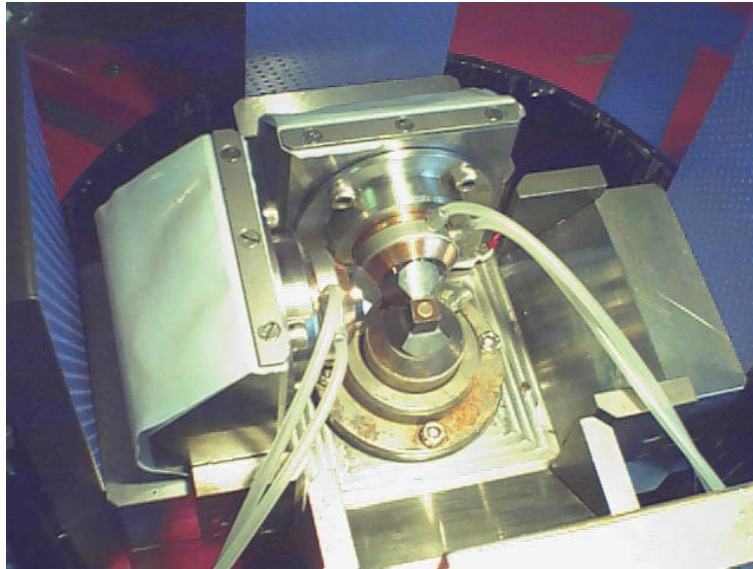


Abb.18: Unterer Block der Bonner Hexaederpresse mit 3 der 6 Hartmetallstempel und ihre Wasserkühlung. Im Zentrum der Stempelanordnung befindet sich der Druckeinsatz (Container aus Bor-Epoxid, s. Abb.19).

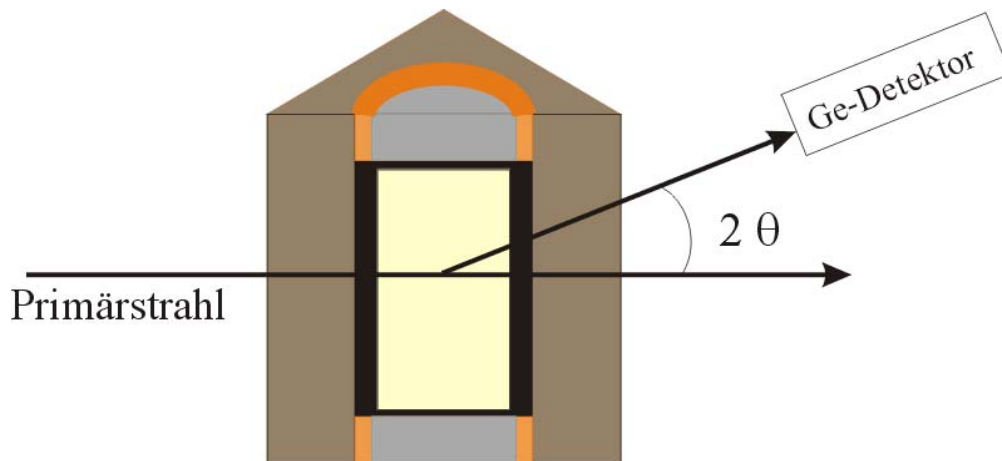


Abb.19: Strahlenverlauf durch den Bor-Epoxid Proben-Container

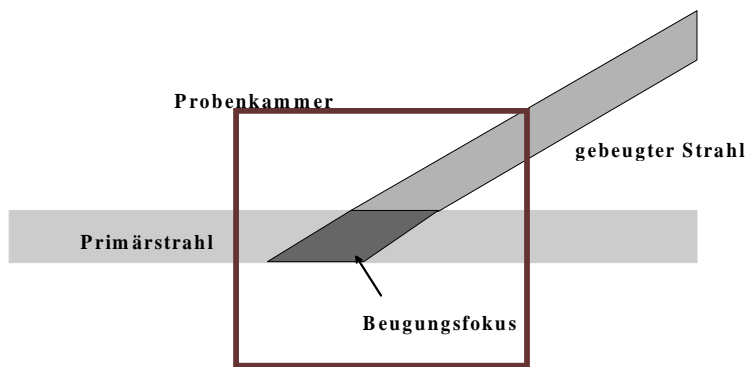


Abb.20: Fokus der Beugung

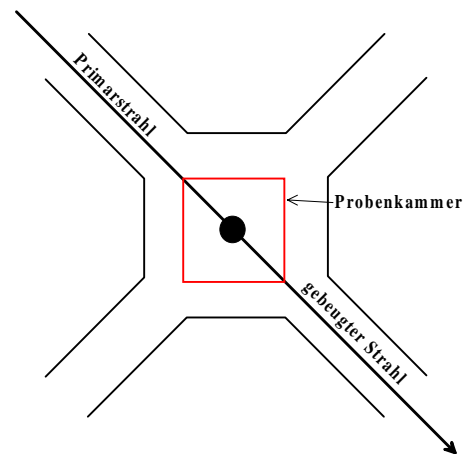


Abb. 21: Strahlverlauf durch die Probenkammer von oben

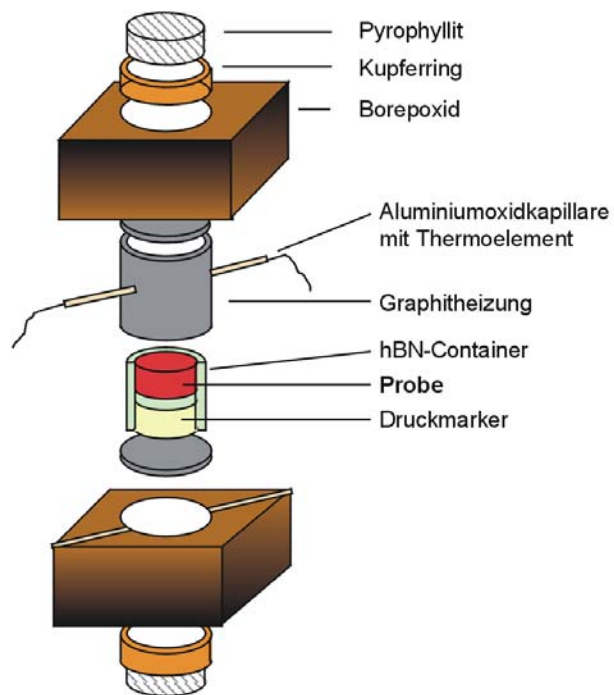


Abb. 22: Setzkasten-Aufbau des Probencontainers mit der Probenkammer. Die eigentliche Probenkammer, mit der zu untersuchenden Probe, wird durch den hBN-Container (grün) definiert.

Zur Druckerzeugung können je nach Bedarf Hartmetallstempel (WC) mit $4 \times 4 \text{ mm}^2$ (max. 100 kbar) oder $6 \times 6 \text{ mm}^2$ (60 kbar) Pressflächen eingesetzt werden. Die Stempel der größten verwendeten Form, $8 \times 8 \text{ mm}^2$ (maximal 40 kbar), die ausschließlich in Bonn eingesetzt wurde, bestanden aus gehärtetem Stahl (St). In Tabelle 10 sind die wichtigsten Maße der Einbauteile und Stempel für die unterschiedlichen Stempel- und Druckzelligeometrien aufgelistet.

Tab. 10: Einbaumaße für die Hexaeder-Press

P_{\max} [kbar]	100	60	40
Stempel			
Material- Pressfläche [mm^2]	WC-16	WC-36	St-64
anfängliche Kantenlänge der Bor-Epoxid-Container [mm]	6	8	10
Würfelvolumen [mm^3]	216	512	1000
max. Probenvolumen [mm^3]	42	157	283
Kupferringe	3-2-1	4-3-1.5	5-4-1.5
Außen \varnothing -Innen \varnothing -Höhe [mm]		5-4-1.5	6-5-1.5
Graphitheizung	3-2-3	4-3-4	5-4-6
Außen \varnothing -Innen \varnothing -Höhe [mm]		5-4-4	6-5-6
h-BN Container	2-1.5-3	3-2-4	4-3-6
Außen \varnothing -Innen \varnothing -Höhe [mm]		4-3-4	5-4-6
Al_2O_3 -Kapillare			
Außen \varnothing -Innen \varnothing [mm]	0.65-0.3		

5. Druck und Temperaturbestimmung

5.1. Druckbestimmungen und Fehlerbetrachtung

5.1.1. Druckabhängige Leitfähigkeitsänderungen

Der Druck in einer Festkörperzelle kann auf zwei Wegen bestimmt werden. Zum einen werden vor dem eigentlichen Experiment Eichungen der Zelle mit Druckmarkern durchgeführt. Als Druckmarker werden solche Metalle oder Legierungen verwendet, die eine oder mehrere Festkörperphasentransformationen im interessierenden Druckbereich der Zelle aufweisen. Die definierten Druckpunkte dieser Phasentransformation(en) sind tabelliert. Die Phasentransformationen selbst werden über Volumenänderungen oder Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit nachgewiesen, so dass ein Zusammenhang zwischen Druck und Presskraft hergestellt werden kann.

Als Druckmarker für die Betriebsarten 216, 512 und 1000 mm³ wurden die Leitfähigkeitsänderungen der Phasentransformationen von Bi, Th und Ba verwendet, deren Druckumwandlungspunkte in Tabelle 11 angegeben sind [Bean, 1985]:

Tab. 11: Raumtemperaturphasenumwandlungsdrücke der verwendeten Druckmarker

Phasen	Umwandlungsdruck [kbar]
Bi I-II	25.50(6)
Bi III-V	77(2)
Tl II-III	36.8(3)
Ba I-II	55(1)

Da die mit einer Phasenumwandlung(en) verbundenen Leitfähigkeitsänderungen stets eine Hysterese aufgrund der verzögerten (kinetische Hemmung) Rücktransformation aufweisen, wurde zur Druckeichung jeweils nur die Transformation in die höhere Druckphase verwendet. Als Container-Materialien wurden sowohl Pyrophyllit als auch Borepoxid eingesetzt. Zwischen beiden Materialien ergab sich kein Unterschied in der Druck-Kraft-Relation. Dagegen konnte eine Abweichung von der Kraft-Druck- Relation zwischen weichem und einem bei 780°C für 2 Stunden

5. Zustandsgrößen

geglühtem Pyrophyllit festgestellt werden (s. Abb. 24). Letzteres Material ist wegen seiner Entwässerung bereits deutlich härter und führt zu einem wesentlich größeren Druck bei gleichen Presskräften als weiches Pyrophyllit.

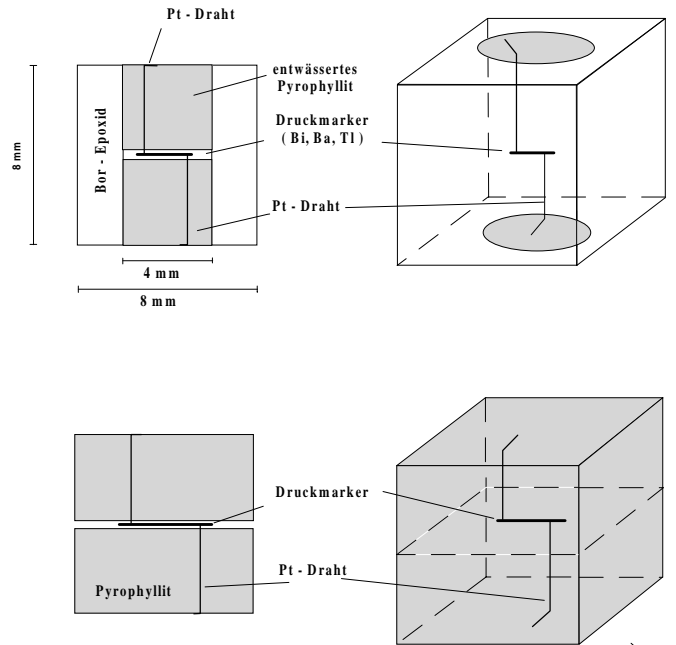


Abb.23: Aufbau eines Einsatzes für die Druckeichung

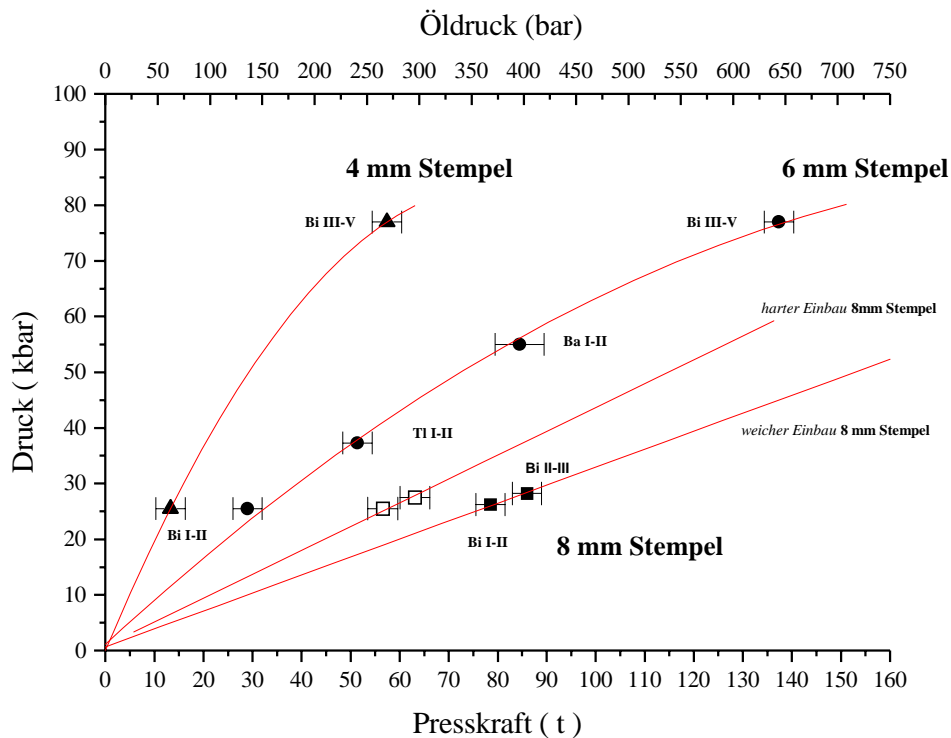


Abb.24: Druckeichung der Vielstempelapparatur mit Hilfe diverser Festkörper-Druckmarker, Druck (kbar) gegen Presskraft (t) bzw Öldruck (bar). Für die Versuche mit großen Containern ($P_{max} = 40$ kbar) wurde sowohl weiches als auch hartes Pyrophyllit eingesetzt.

5.1.2 Druckgradienten in der Hexaedergeometrie

Unsicherheiten in der Druckeichung liegen im Druckgradient über der Zelle. Um zu überprüfen, wie groß dieser Gradient ist, wurden die Transformationspunkte für Bi-Streifen, die sich an unterschiedlichen Orten in der Zelle befanden und unterschiedlich orientiert waren, vermessen (s. Abb. 25).

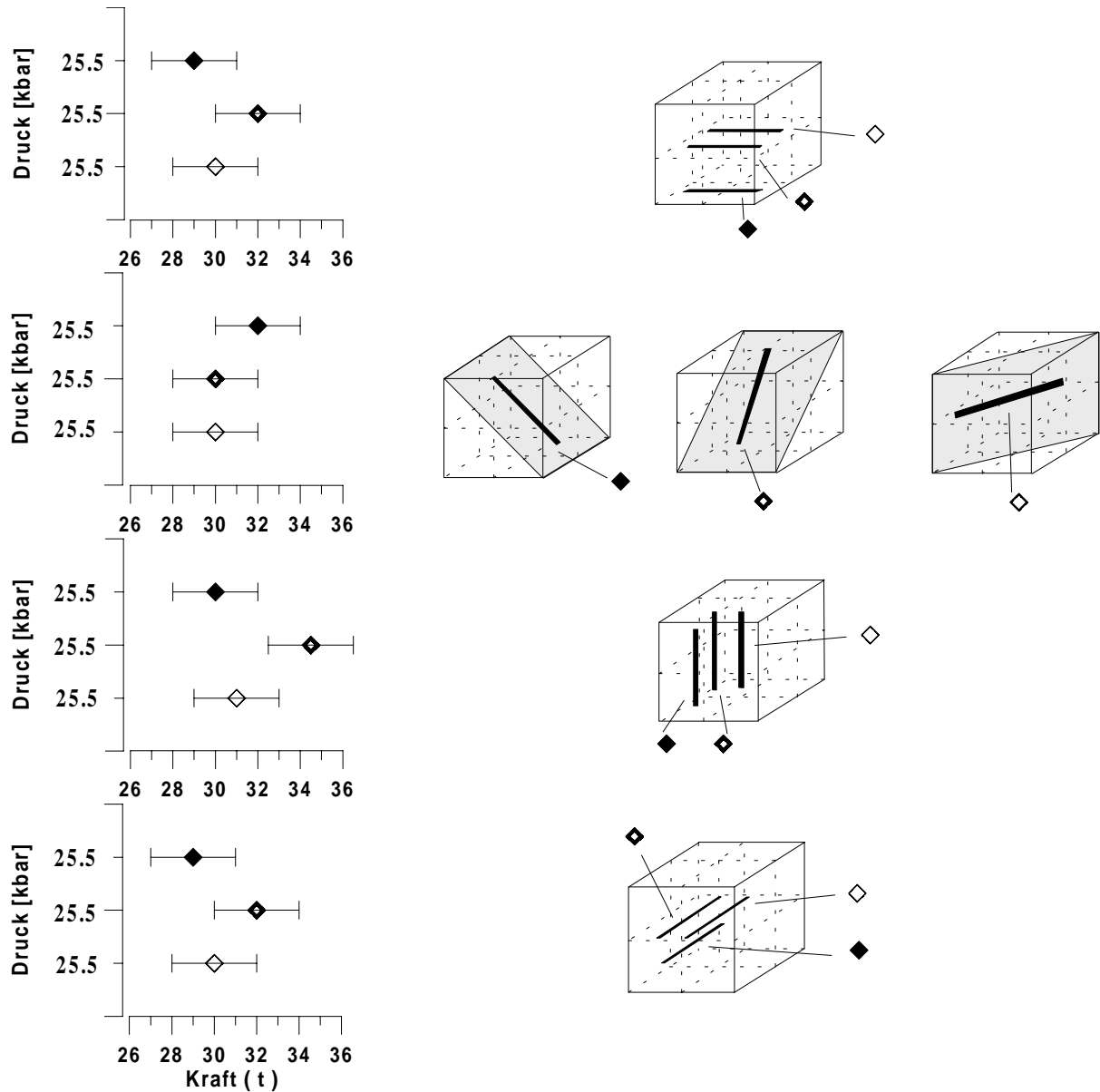


Abb. 25 : Presskräfte zur Beobachtung der Bi I-II Umwandlung bei 25.5 kbar (8 x 8 x 8 mm Pyrophylliteinbau) in Abhängigkeit von Lage und Orientierung des Druckmarkerstreifens

Zu diesem Zweck wurden Bismutstreifen zwischen Pyrophyllitkörper mit unterschiedlichen Geometrien eingebracht, die aber stets einen Würfel ergaben, der in die Hexaederpresse passte. Die Positionen der Bismutstreifen waren:

- a) im Zentrum
- b) 3 mm vom Zentrum horizontal versetzt
- c) 3 mm vom Zentrum horizontal und vertikal versetzt

Diese Anordnung wurde zusätzlich um 90° horizontal und vertikal verdreht untersucht. Abschließend wurden auch noch Bismutstreifen parallel zu den Flächendiagonalen des Würfels vermessen. Abbildung 23 zeigt die Aufbauten der Probenkörper und die jeweils beobachteten Presskräfte für die Bi I-II Umwandlung bei 25.5 (kbar). Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in den Kraftangaben konnten nach diesen Ergebnissen signifikante Druck-Gradienten in der Zelle ausgeschlossen werden. Dies gilt v. a. Bei höheren Temperaturen, die zu weiterem Abbau von Spannungszuständen führen.

Ein Nachteil der Eichung mit Druckmarkern ist , dass sie getrennt vom eigentlichen Experiment durchgeführt wird. Daher ist aufgrund der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften im aktuellen Probeneinbau immer mit geringfügigen Änderungen der Druck-Kraft-Verhältnisse in der Zelle zu rechnen. Ein eleganteres, wenn auch komplizierteres Verfahren ist die in-situ Druckbestimmung.

5.1.3 Gitterkonstantenänderung in Abhängigkeit vom Druck

Dem Einbau wird eine kristalline Substanz mit möglichst bekannter Kompressibilität hinzugefügt und mit Hilfe der Röntgenanalytik werden die Gitterkonstanten dieses Markers aus den Beugungsspektren bestimmt. Anhand der sich in Abhängigkeit von der vorgegebenen Kraft ändernden Gitterkonstanten lässt sich direkt auf den Druck zurückschließen. Als Druckmarker werden meist Elemente oder einfache Verbindungen mit hochsymmetrischen Strukturen wie z.B. Gold oder Kochsalz verwendet. Für die Untersuchungen in der Hexaederpresse in Hamburg wurde ausschließlich NaCl eingesetzt, da es sich leicht verarbeiten lässt, im untersuchten Druck und Temperaturbereich nicht schmilzt und durch sehr gut bestimmte Kompressibilitätsdaten charakterisiert ist [Decker 1965, 1966, 1971].

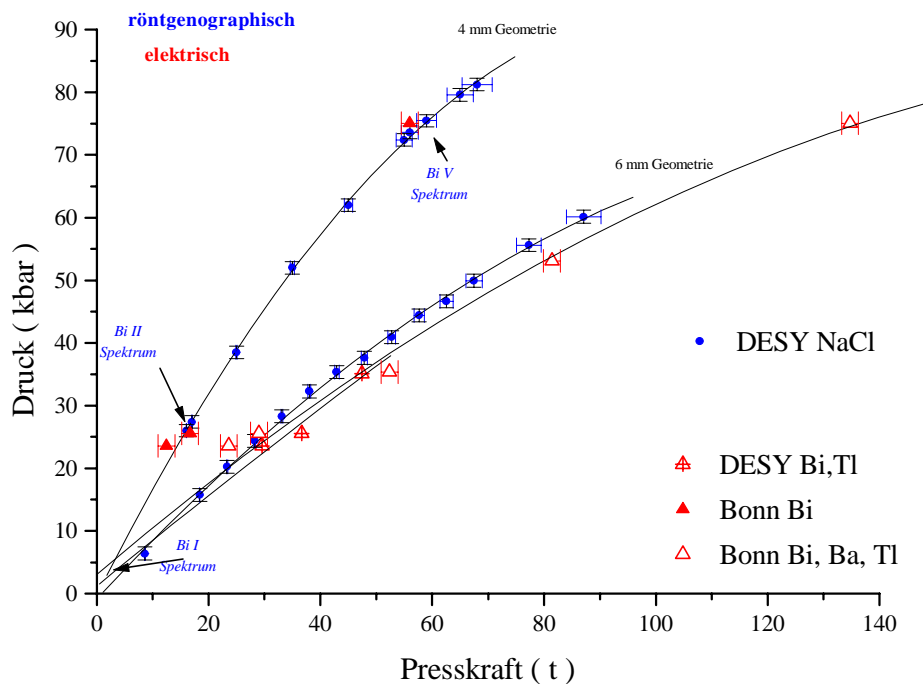


Abb. 26: Vergleich der Druckbestimmungen mit NaCl, Bismut und Thallium. Zusätzlich wurde Bi-Pulver unter in situ-Bedingungen energiedispersiv in der MAX80 vermessen. Die spektroskopisch aus dem jeweiligen Auftreten der Bi-Phasen ermittelten Umwandlungsdrücke zeigen gute Übereinstimmungen mit den elektrisch ermittelten.

Abbildung 26 zeigt den Vergleich zwischen Versuchen mit elektrisch vermessenen Phasenumwandlungen diverser Druckmarker und den für NaCl röntgenographisch ermittelten Druckangaben. Die Druck-Kraft-Relationen aus beiden Methoden der Druckbestimmung lieferten übereinstimmende Resultate. Zusätzlich sind Ergebnisse aus einer röntgenographischen Messung an Bi-Pulver eingetragen. Die aus den bei 1, 17 und 60 Tonnen Presskraft aufgenommenen Beugungsspektren abgeleiteten Druckangaben stimmen sehr gut mit den o. a. Kraft-Druck-Relationen überein.

5.1.4 Reflexabhängige Druckangabe bei NaCl

Die Unsicherheit der Druckbestimmung mit Salz als internem Druckmarker beruht auf dem Auflösungsvermögen des energiedispersiven Beugungsverfahrens, sowie dem Aufbau bzw.

Abbau von Scherspannungen in den NaCl Kristallen (s. Kap. 3.1.2.2). Daher wurde der Druck für jeden Versuch anhand der Einzelreflexe (d_{hkl}) berechnet und mit dem Druck verglichen, der unter Verwendung aller zur Verfügung stehenden Reflexlagen (111, 200, 220, 222, 400 und 420) folgte.

Die für die individuellen Reflexe erhaltenen Differenzen im Druck vom Mittelwert $\langle P \rangle$,

$$\Delta P = P_{hkl} - \langle P \rangle \quad [kbar] \quad (15)$$

P_{hkl} = Druckangabe aus Einzelreflex hkl $\langle P \rangle$ = Druckangabe aus gesamter Reflexmenge

dargestellt durch Regressionsgeraden, sind in Abb. 27 zusammengefasst.

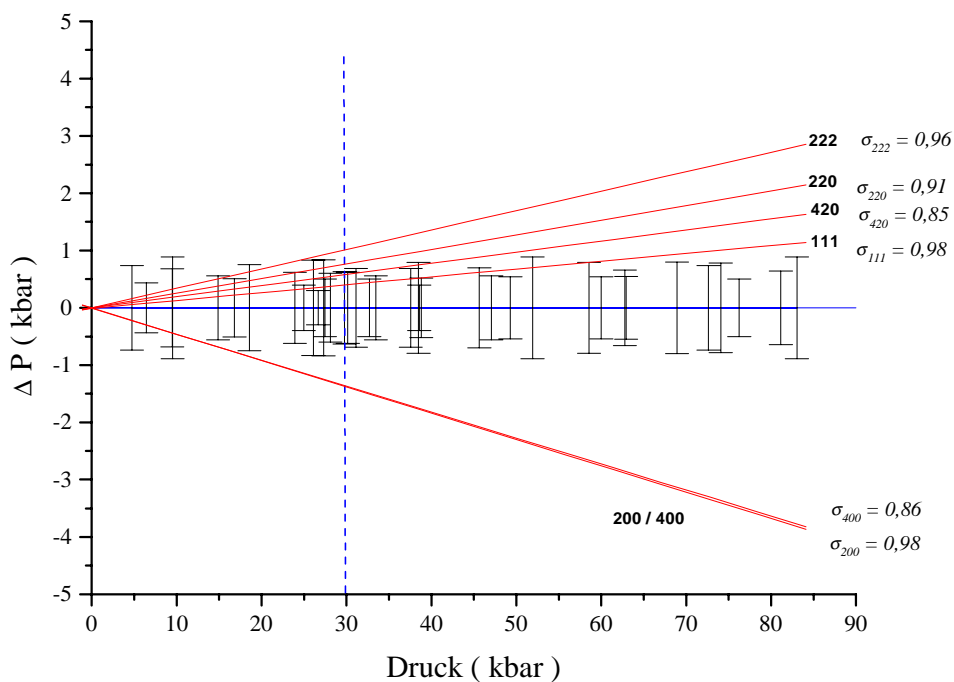


Abb. 27: Abweichungen der Druckangaben berechnet aus Einzelreflexen hkl von den gemittelten Drücken, die aus der Gesamtheit der Reflexe 111, 200, 220, 222, 400 und 420 von NaCl folgen. Aus Übersichtsgründen wurden für die Einzelreflexe nur Regressionsgeraden gezeigt. σ_{hkl} bezeichnet die jeweils erhaltenen Korrelationskoeffizienten der Regressionen. Die Fehlerbalkensymbole repräsentieren $\sigma(\langle P \rangle)$. Die gestrichelte senkrechte blaue Linie bei 30 kbar markiert die Druckobergrenze der Coesit → Quarz-Umwandlung dieser Arbeit.

Man erkennt, dass NaCl eine Kompressibilitäts-Anisotropie bezüglich der unterschiedlichen hkl aufweist. Dies ist nicht verwunderlich, da elastische Eigenschaften in allen Kristallen richtungsabhängig sind. Diese Eigenschaften lassen sich durch Elastizitätsmodulkörper beschreiben, die auch im kubischen Kristallsystem (NaCl) von der Kugelgestalt (isotroper Körper) abweichen. Eine weitere mögliche Erklärung liegt in der sehr guten Spaltbarkeit von NaCl nach { 100 } : die Struktur begegnet der äußeren Kraft durch Abgleiten der Netzebenenscharen { 100 } durch Translation und der damit verbundene Abbau von Spannungen im Gitter lässt die aus den Reflexen h00 berechneten Drücke geringer ausfallen als diejenigen aus gemischt indizierten Reflexen [Kleber].

Während erwartungsgemäß, wie in Abb. 27 gezeigt, die Netzebenenscharen 200 und 400 praktisch daselbe Δp aufweisen, ist dies im Falle der Netzebenenscharen von 111 und 222 nicht gegeben. Die Überprüfung der NaCl-Beugungsspektren, insbesondere bezüglich des Peak / Untergrundverhältnis der beiden Netzebenenscharen, ergab keine Anhaltspunkte und das Verhalten bleibt leider ungeklärt.

Da die in-situ Experimente fast ausschließlich im Druckbereich unter 30 kbar stattfanden und in diesem Bereich die Unsicherheit der Druckbestimmung aus der Gesamtheit der Reflexe von der gleichen Größenordnung war wie die der Druckangaben aus den Einzelreflexen, wurden für Drücke, die nur aus wenigen oder nur einem Reflex bestimmt wurden, keine weiteren Korrekturen vorgenommen. Dies galt selbstverständlich nicht für höhere Versuchsdrücke (z.B. Versuch Kap.8.10).

5.2. Temperaturbestimmungen und Fehlerbetrachtungen

5.2.1 Temperaturbestimmung unter in-situ-Bedingungen

Die Temperatur im Hochdruck- Einbau wurde ausschließlich mit Thermoelementen (\varnothing 0.25 mm) vor oder während des Beugungsexperimentes bestimmt. Dabei wurden Pt-PtRh13%-Drähte verwendet, deren Schmelzperle möglichst zentral im Einbau positioniert waren. Entweder wurde mit Hilfe eines Reglers (Eurotherm Serie 900) die Temperatur gesteuert oder es fand eine vorher aufgestellte Temperatureichkurve Anwendung. Letztere Methode war in denjenigen Fällen notwendig, bei denen die Proben in Goldkapseln eingeschlossen waren bzw. das Thermoelement während des Experimentes versagte. Die vom Hersteller angegebenen Temperaturtoleranzen für Pt-PtRh13% sind:

$$2.8\% \quad 0 < T < 550^{\circ}\text{C}$$

$$0.5\% \quad 550 < T < 1500^{\circ}\text{C}$$

5.2.2 Druckeinfluss auf die Heizleistung

Während des Experimentes verändert sich notwendigerweise die Geometrie des Graphitofens als Funktion des Druckes. Diese Änderung wirkt sich auf die Heizleistung aus. Bei Temperaturregelung des Thermoelementes spielt dieser Effekt (ohne EMF-Korrektur) keine Rolle. Bei Versuchen ohne Thermoelement, die nur nach den Heizleistungsdaten durchgeführt wurden, die aus separaten Eichexperimenten stammten, wurden die in Abb. 28 ermittelten Eichkurven verwendet. Die sich ändernden Heizleistungsdaten in Abhängigkeit vom Durchmesser des Ofens sowie des Druckes sind in den Abbildungen 28 und 29 illustriert.

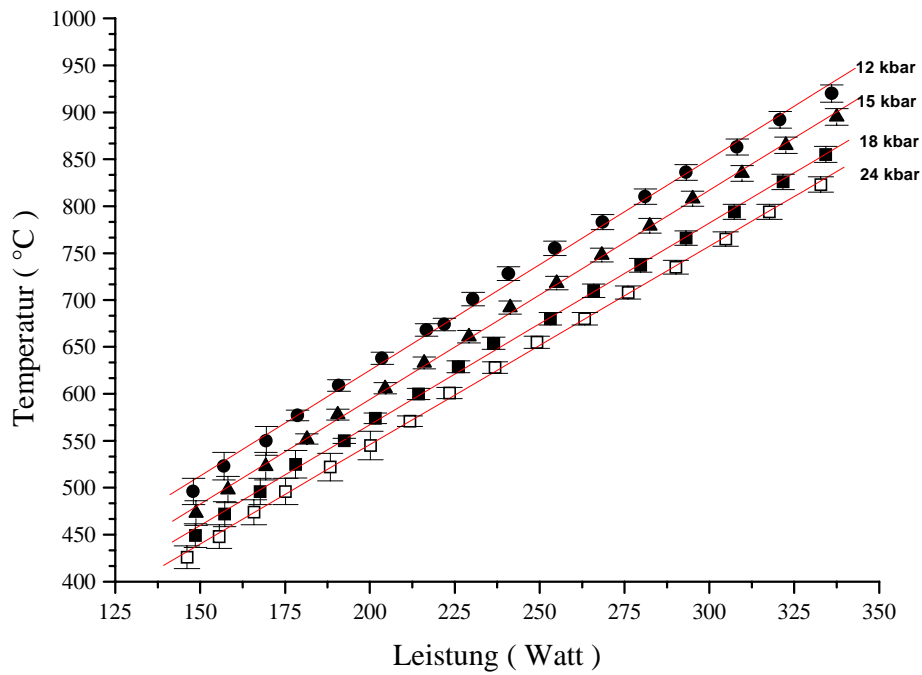


Abb. 28: Druckabhängige Temperatureichungen für eine Graphitheizung (\varnothing 4 mm, Länge 4 mm) in einem 8 mm Epoxid-Würfel-Einbau.

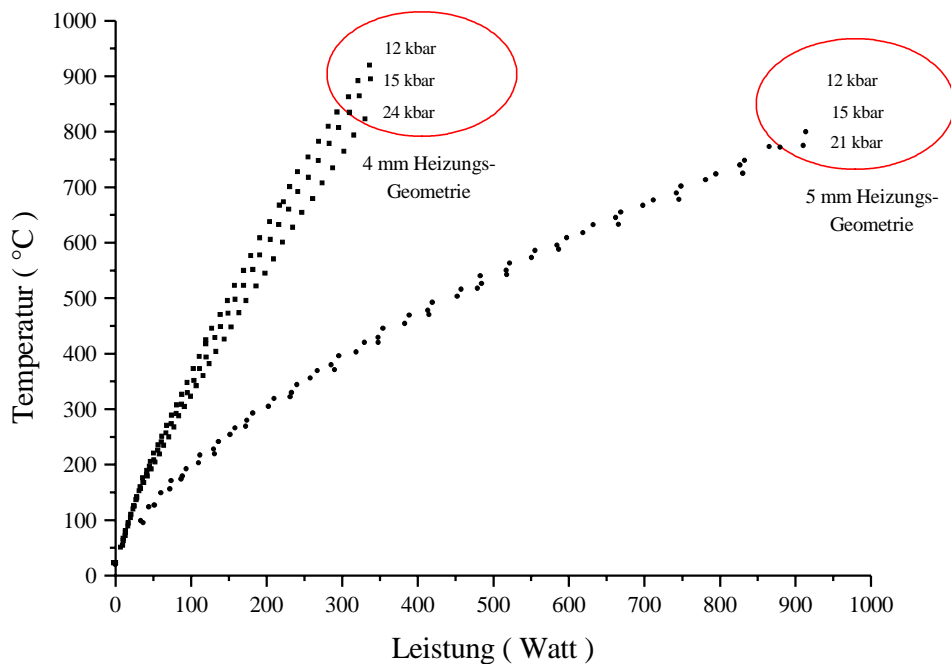


Abb. 29: Vergleich der druckabhängigen Temperatureichungen für zwei unterschiedliche Geometrien (\varnothing 4 mm, Länge 4 mm; \varnothing 5 mm, Länge 4 mm Graphit-öfen). Die Wandstärke der Öfen betrug jeweils 0.5 mm.

Danach zeigte sich, dass für den 4 mm \varnothing Ofen bei gleichbleibender Heizleistung mit einer Temperaturreduktion um ca. 10°C pro kbar Druckerhöhung zu rechnen war. Für den größeren Ofen mit 5 mm \varnothing , der zur Temperaturerzeugung wesentlich höhere Leistungen benötigte, konnte dagegen keine signifikant druckabhängige Temperatur-Leistungs-Relation festgestellt werden

5.2.3. Temperaturgradienten im Druckcontainer

Im Gegensatz zum Druckgradient ist der vertikale Temperaturgradient über die Zelle relativ groß. Für einen Würfel mit 8 mm Kantenlänge wurden die in Abbildung 30 gezeigten Temperaturen in Abhängigkeit von der vertikalen Position eines jeweils horizontal zentrierten Thermoelementes gemessen.

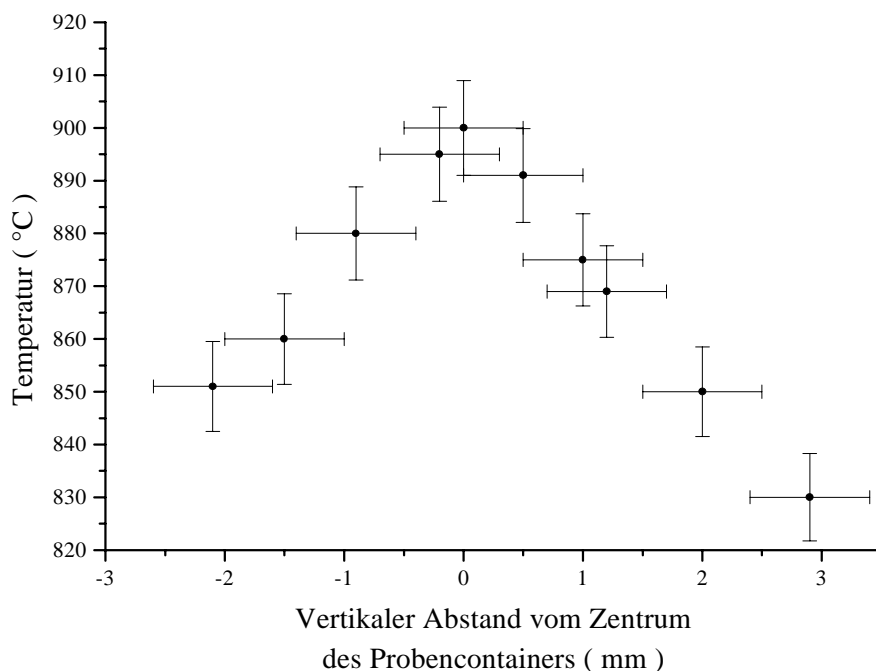


Abb. 30: Vertikaler Temperaturgradient über den Einbau. Die Unsicherheit der vertikalen Thermoelementposition wird mit 0.5 mm angenommen.

In allen Versuchen wurden moderate Drücke von ca. 5 kbar verwendet und Graphitöfen eingesetzt (\varnothing 4 mm, Höhe 4 mm).

Als Konsequenz des ermittelten großen vertikalen Temperaturgradienten bei einer vorgegebenen Temperatur von 900°C von ca. 35° pro mm wurde für die röntgenographischen in-situ-Untersuchungen stets ein Strahlfokus möglichst nahe am Thermoelement gewählt.

Dabei war gleichzeitig auch immer sicher zu stellen, dass das Pt-Thermoelement und das NaCl als Druckmarker räumlich getrennt wurden. Auf diese Weise wurde eine Festkörperreaktion zwischen Chlor und Platin (Bildung eines $\text{Pt}[\text{Cl}]_6$ -Komplexes) verhindert und die zuverlässige Funktion des Thermoelementes gewahrt.

5.3 Zusammenfassung

Die Unsicherheiten in der Druckbestimmung betragen sowohl bei der Methode der elektrischen Messungen als auch bei der Methode der Druckbestimmung aus Kompressibilitätsdaten ca. 0.6 kbar. Während die Unsicherheit bei der Temperaturbestimmung mittels Thermoelement bei ca. 10° anzusetzen war, waren die Temperaturangaben nach Heizleistungsdaten mit Unbestimmtheiten von ca. 15-20° zu versehen.

Signifikante Druckgradienten konnten nicht festgestellt werden, wohingegen mit einem deutlichen vertikalen Temperaturgradient von ca. 35° pro mm bei 900°C (3.8% / mm) gerechnet werden musste.

Jede Änderung des Systems als Antwort auf äußere Änderungen besteht darin, G zu minimieren.

Das Kriterium für die Umwandlung lautet daher:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S < 0 \quad (19)$$

Für $dG = 0$ ist das System im thermodynamischen Gleichgewicht und es gilt:

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT = 0 \quad (20)$$

Nach dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik ist die Änderung der inneren Energie dU :

$$dU = dQ - p \cdot dV \quad (21)$$

Q: Wärmeenergie

Zusammen mit der Beschreibung eines reversiblen Prozesses:

$$dQ = T \cdot dS \quad (22)$$

und eingesetzt in Gl. 20 ergibt sich für das thermodynamische GG:

$$dG = V \cdot dp - S \cdot dT = 0 \quad (23)$$

Ein p-T Phasendiagramm stellt eine Projektion der freien Energie $G(p,T)$ in die p-T Ebene dar. Beispielsweise bildet die Schnittkante der G-p-T Flächen zweier Phasen I und II die thermodynamische Gleichgewichtsstabilitätsgrenze, für deren Punkte wegen $dG = 0$ die Clausius-Clapeyronsche Gleichung gilt:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{dV}{dS} \quad (24)$$

[Gerthsen, Matthes, Putnis].

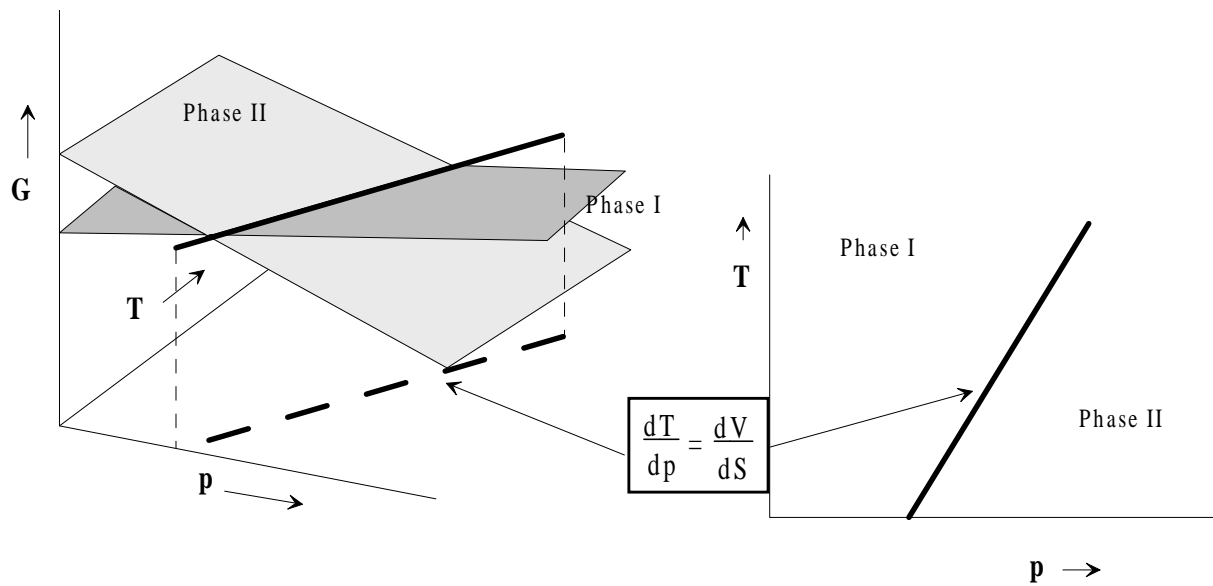


Abb. 31: Auf der linken Seite sind die freien Energien zweier Phasen I und II als Funktion der Zustandsgrößen p und T dargestellt. Die projizierte Schnittlinie der Flächen I und II zeigt die Phasengrenze (rechte Seite). Nach der Clausius-Clapeyron-Gleichung ist die Steigung der Phasengrenze gleich dV/dS .

6.1. Aktivierungsenergie und Metastabilität

In der Natur gibt es häufig Reaktionen, die gehemmt sind, d.h. trotz Überschreiten der Phasengrenze setzt eine Phasentransformation nicht spontan, sondern erst nach weiterer, z. T. beträchtlicher Überschreitung in das Feld der stabilen Phase ein. Dies gilt für Reaktionen aus der Gasphase, Schmelzen/Lösungen und kristallinen Phasen. Offensichtlich muss eine Energiebarriere überschritten werden, die durch die Aktivierungsenergie E_A charakterisiert wird. In Abbildung 32 ist der Verlauf einer Modellreaktion / Transformation von Phase I zu Phase II dargestellt.

Die Energien ΔG und E_A sind druck- und temperaturabhängig. Der Reaktionsweg, auf dem die Edukte (Produkte) durch Überschreiten der energieärmsten der möglichen Übergangsstufen in die Produkte (Edukte) überführt werden, wird als Reaktionskoordinate bezeichnet [Aziz, 1997]. Die Geschwindigkeit v einer Phasenumwandlung ist proportional zum Produkt aus Überschreitungsdruck Δp und der Volumendifferenz ΔV der beteiligten Phasen bei $T = \text{const.}$:

$$v \sim 1 - e^{(-\Delta V \cdot \Delta p)} \sim \Delta V \cdot \Delta p \quad (25)$$

Die Molvolumina der Phasen sind ihrerseits wieder abhängig von p und T .

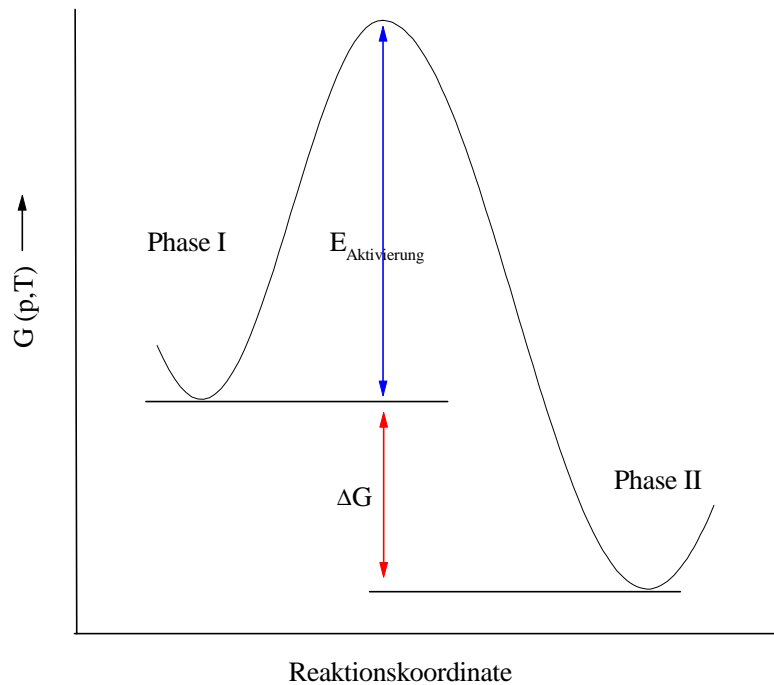


Abb. 32: Verlauf der freien Energie G für eine Transformation Phase I \rightarrow Phase II. Die Reaktionsrate hängt von der Höhe der Energieschwelle E_A ab.

Ein klassisches Beispiel für eine gehemmte Transformation ist die Diamant-Graphit-Umwandlung. Obwohl sich Diamant bei Normalbedingungen weit im Stabilitätsfeld der Graphitstruktur befindet, bleibt er trotz des mit der Transformation zu Graphit verbundenem Energiegewinns von ca 3 kJ/mol metastabil in einem lokalen G -Minimum erhalten, da die Aktivierungsenergie E_A , d.h. die Energiebarriere, zu groß ist, um diese Umwandlung zu erlauben.

Die Aktivierungsenergie E_A lässt sich im Prinzip aus der Kinetik der Phasenumwandlung, d.h. aus Daten, die die Geschwindigkeit einer Phasentransformation reflektieren, ermitteln.

6.2. Oswald-Miers-Bereich

Wie bereits gezeigt, läuft eine Phasentransformation nur dann ab, wenn das System Energie gewinnt bzw. die freie Energie verringert wird. Dazu muss gegebenenfalls eine Energieschwelle E_A überwunden werden, die maßgeblichen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Umwandlung hat.

Die Bildung von Kristallen der neuen Phase sowohl aus der Gasphase, aus einer Lösung oder Schmelze sowie bei der Fest-Fest-Transformation läßt sich nun in zwei Schritte unterteilen:

- Bildung von Keimen, die eine sog. kritische Größe überschreiten und somit stabil sind (s.u.) und
- Kornwachstum aus den Keimen

Das Wachstum kritischer Keime ist bei geringer, das Kornwachstum ist bei weiterer Überschreitung/Unterschreitung der Phasengrenze der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus. Bei nahezu infinitesimaler Über-/Unterschreitung findet kein Kristallwachstum der neuen Phase, wohl aber die Bildung von Keimen statt. Diese Keime sind allerdings noch nicht stabil und lösen sich, sofern sie nicht den kritischen Radius erreicht haben, wieder auf. Ursache für dieses konkurrierende Verhalten sind mehrere energetische Beiträge zur Gesamtenergie E_{total} : Die Energie E_V , die proportional zum Volumen des neu gebildeten Keimes ist, reduziert zwar die freie Energie, doch wirken die Oberflächenenergie E_O (Grenzflächenenergie) und Spannungsenergie E_E (ein frisch gebildeter Keim kann elastischen (mechanischen) Kräften der umgebenden Phasen ausgesetzt sein) diesem Energiegewinn entgegen:

$$\Delta E_{total} \sim - \Delta E_V + \Delta E_O + \Delta E_E \quad (26)$$

Die Energiebilanz für eine Kristallisation in Abbildung 33 zeigt, dass ein bestimmter Radius der Keimkristalle überschritten sein muss, um die neue Phase zu stabilisieren. Diese kritische Keimgröße führt daher dazu, dass sich in einem bestimmten Intervall zwar Keime spontan bilden, sie aber nicht stabil bleiben und sie sich wieder auflösen, d. h. dass die Keime wieder

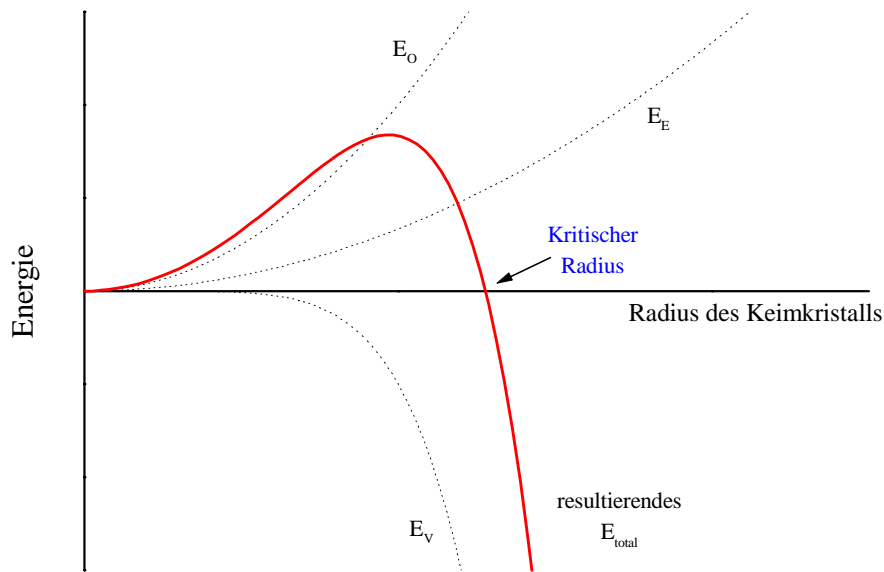


Abb.33: Änderung der totalen Energie in Abhängigkeit von der Größe des Keimes. E_O ist die Oberflächenenergie, E_E die Spannungsenergie und E_V die Volumenenergie. Sobald die $\Delta E < 0$ ist, sind die Keime stabil und können weiterwachsen.

sublimieren, aufgelöst werden oder schmelzen oder sich in die Ausgangsphase umwandeln. Erst wenn dieser sogenannte Oswald-Miers- Bereich (s. Abb. 34) überwunden ist, kann ein Kornwachstum aus den Keimen erfolgen.

Bei Keimbildung in gasförmigen oder flüssigen Phasen ist E_E vernachlässigbar klein. In Festkörpern erfolgt in vielen Fällen die Kristallisation so plötzlich, dass es nicht möglich ist, die Keimbildungsgeschwindigkeit zu erfassen, so dass in diesen Fällen nur die kritische Überschreitung der Phasengrenze bestimmt werden kann. Für SiO_2 liegt der kritische Keimradius zur Stabilisierung der Keime und weiterem Wachstum bei ca. 20-40 (Å) (das entspricht ca. $5 \cdot 10^2$ Atomen) [Wright, 1994].

Neben der bisher betrachteten homogenen Keimbildung kann es auch zu heterogener Keimbildung kommen. Dabei bilden sich spontan überkritische Keime an Fremdpartikeln oder an Fehlstellen in der Struktur der Ausgangsphase. Um das Wachstum von reinen, ungestörten Kristallen bereits im Oswald-Miers-Bereich zu starten, wird häufig bei der Lösungszüchtung

oder aus der Schmelze ein Keim-Kristall vorgegeben.

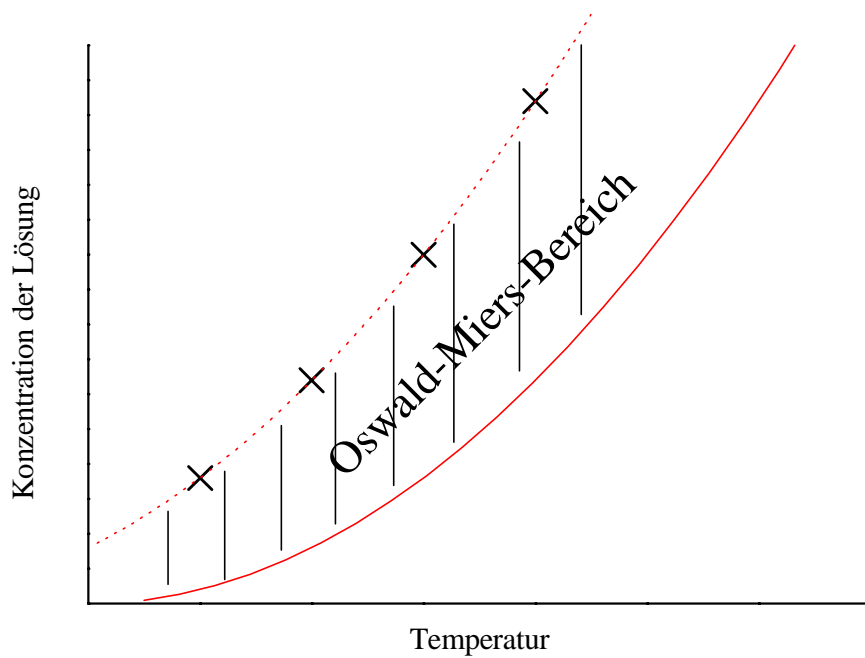


Abb. 34: Löslichkeit und Oswald-Miers-Bereich für Lösungen. Die durchgezogene Linie ist die Löslichkeitskurve, die gestrichelte Linie ist die Grenze des Oswald-Miers-Bereichs. Die Kreuze entsprechen dem Eintritt der spontanen Bildung von Keimen überkritischer Größe [Kleber].

6. 3. Gleichgewichte in Gegenwart von Volatilen

Unter steigenden Druck- und Temperaturbedingungen können Minerale entwässern. Das freigesetzte H_2O führt zu einer Veränderung der freien Energie der Mineral-Umwandlung. Als Beispiel kann die Dehydrierung von Talk angeführt werden. Unter Druck und Temperatur disproportioniert das System entsprechend:

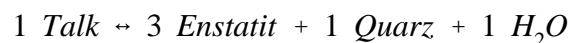


Abbildung 35 zeigt schematisch das Phasendiagramm von Talk. Da Talk sowohl bei Druck- und Temperaturerhöhung, als auch bei Druckentlastung entwässert, ist die Phasengrenze nicht linear,

sodass, im Gegensatz zu Fest-Fest-Transformationen, die “Clausius-Clapeyron-Steigung” dT/dp nicht konstant ist.

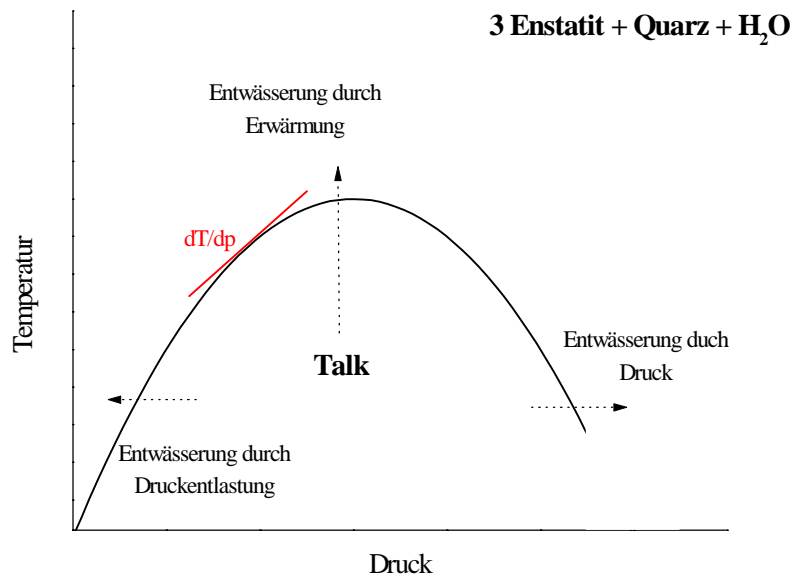


Abb. 35: Entwässerungsdiagramm von Talk unter Druck und Temperatur.

Die Gleichgewichtskonstante K der Reaktion lautet nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c_{En}^3 \cdot c_{Qz} \cdot c_{H_2O}}{c_{Talk}} \quad (27)$$

mit c : Konzentrationen [mol] der Reaktionspartner.

Die Änderung der freien Energie beträgt dann in Abhängigkeit von der Gleichgewichtskonstante [Bucher, 1994]:

$$\Delta G = - R T \ln K \quad (28)$$

G: freie Energie

T: absolute Temperatur [K]

R: Gaskonstante [$8.3143 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$]

K: Gleichgewichtskonstante

Das bedeutet, dass die freie Energie G des Systems Talk von der Konzentration (Fugazität) des Wassers abhängig ist. In Abbildung 36 ist die Abhängigkeit der Phasengrenze und damit der freien Energie von der Wasserfugazität der Talk-Dehydrierung dargestellt [Bucher, 1994]:

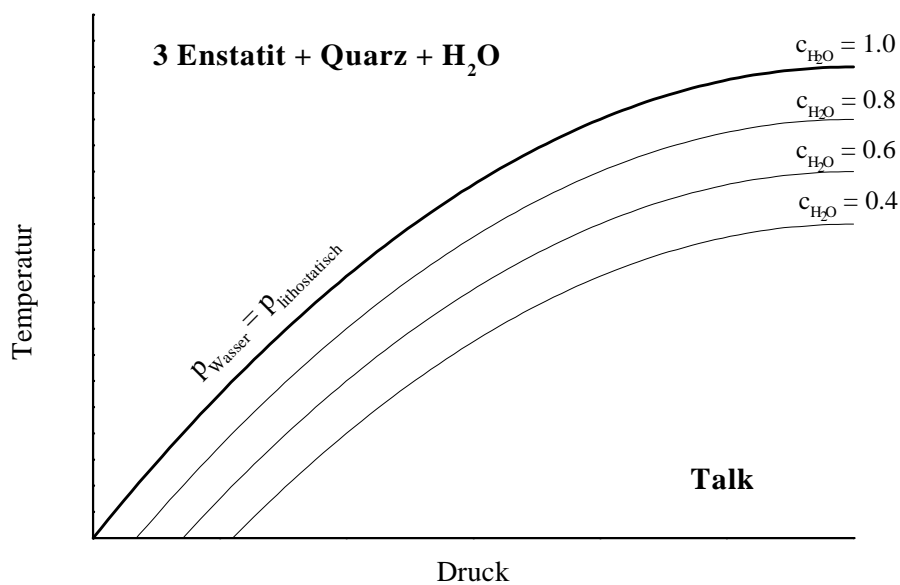


Abb. 36 Phasendiagramm von Talk und die Änderung des Gleichgewichtes in Abhängigkeit von der Wasserfugazität c . Der hydrostatische Druck p_{Wasser} entspricht bei $c = 1$ dem Druck $p_{\text{lithostatisch}}$ des Gesamtsystems.

Es folgt aus Abbildung 36, dass die bei konstantem Druck jeweils höchste Temperatur für den Zusammenbruch der Talkstruktur bei einer Wasserfugazität von 1, entsprechend der Existenz von reinem, flüssigem Wasser, erforderlich ist. Je geringer die Wasserfugazität ist, z. B. durch

Abführen des bei der Umwandlung entstandenen Wassers über Porenräume oder durch weitere Reaktionen mit anderen Nachbarphasen, desto niedriger ist die zur Disproportionierung des Talks benötigte Temperatur.

6.4. Kinetik und Raten-Funktionen für heterogene Reaktionen

Heterogene Mineralreaktionen, d.h. Keimbildung und Wachstum einer neuen Phase innerhalb der Mutterphase, hängen nicht nur vom Druck p und der Temperatur T , sondern auch von der Zeit t ab. Diese Zeitabhängigkeit wird durch eine Raten-Gleichung beschrieben:

$$g(\xi) = k \cdot t \quad (29)$$

wobei k die Ratenkonstante (in manchen Fällen auch als Frequenz- oder Sprungkonstante f bezeichnet), t die Zeit und $g(\xi)$ eine Funktion der Fraktion ξ der neugebildeten Phase ist (Umsatzrate). In der Praxis wird $g(\xi)$ empirisch ermittelt. Sobald eine Funktion formuliert ist, die die Beobachtung ξ in Abhängigkeit von der Zeit t adäquat beschreibt, kann die Ratenkonstante k bestimmt werden. Eine mögliche Gleichung, aus der k abgeleitet werden kann, ist die Johnson-Mehl-Avrami Funktion (JMA) [Avrami, 1939, 1940, 1941; Malek, 2000]:

$$\xi(t) = 1 - e^{(-k \cdot t)^n} \quad (30)$$

Der Wert n des Exponenten beschreibt das Wachstum der neuen Phasen aus Keimen überkritischer Größe. Für verschiedene Exponenten n gibt Cahn unterschiedliche kinetische Gesetze an [Cahn, 1956]:

$$\xi(t) = 1 - \exp(-2 \cdot S \cdot Y \cdot t) ; n = 1 \quad (31a)$$

$$\xi(t) = 1 - \exp(-\pi \cdot L \cdot Y^2 \cdot t^2) ; n = 2 \quad (31b)$$

$$\xi(t) = 1 - \exp(-C \cdot Y^3 \cdot t^3) ; n = 3 \quad (31c)$$

$$\xi(t) = 1 - \exp(-g \cdot I \cdot Y^3 \cdot t^4) ; n = 4 \quad (31d)$$

mit

I = zeitlich konstante Keimbildungsrate

S = 3.35/D

L = 8.5 / D²

g = Geometriefaktor = $\pi/3$

t = Zeit

Y = zeitlich konstante, radiale Wachstumsgeschwindigkeit eines Keims

C = 12.0 / D³

D = mittlerer Durchmesser eines Korns der Ausgangsphase

Die unterschiedlichen n beschreiben den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Transformation, wobei das Wachstum von Keimen der neuen Phase zwischen definierten Positionen der Ausgangsphase folgendermaßen zusammenhängt:

n = 1	Keimbildung der neuen Phase zwischen zwei Flächen der Ausgangsphase
n = 2	Keimbildung der neuen Phase zwischen zwei Kanten der Ausgangsphase
n = 3	Keimbildung der neuen Phase zwischen zwei Ecken der Ausgangsphase
n = 4	Keimbildung der neuen Phase an einem beliebigen Ort der Ausgangsphase

Bei einem Wert n = 0.5 ist ein diffusiver Transportmechanismus für die Umwandlung verantwortlich [Putnis]. Abbildung 37 zeigt die Verläufe der Umsatzraten $\xi(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t bei gleichen Ratenkonstanten, aber für unterschiedliche Wachstumsparameter n.

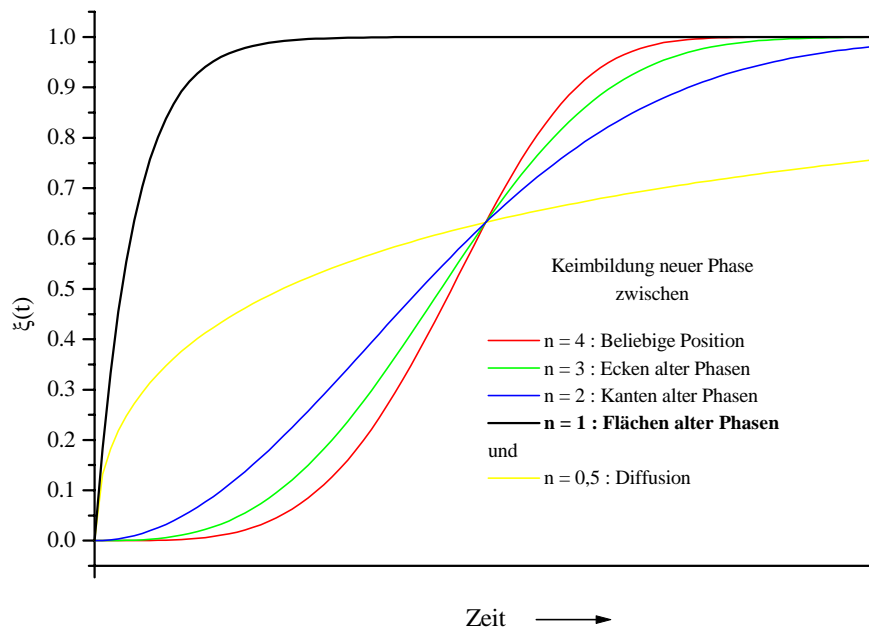


Abb. 37: Umsatzrate $\xi(t)$ in Abhängigkeit von der Zeit bei unterschiedlichen Wachstumsparametern n . Die Ratenkonstante k beträgt für alle Kurven $1 \cdot 10^{-4}$ [sek⁻¹]. Dieser Wert entspricht der Größenordnung der in dieser Arbeit gefundenen Ratenkonstanten [s. Kap.8: Auswertung].

Sind also genügend $\xi(t)$ aus dem Experiment bestimmt und $k(t)$ berechnet worden, lässt sich schließlich die Aktivierungsenergie E_A ermitteln:

$$k(t) \approx e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (32)$$

R: Gaskonstante [8.3143 JK⁻¹mol⁻¹] T: absolute Temperatur [°K]

Dies geschieht mit Hilfe eines Arrheniusplots von $\ln(k)$ gegen die inverse absolute Temperatur T . Dieses Verfahren ist für unterschiedliche Effekte z. B. zur Bestimmung des elektrischen Leitfähigkeitsmechanismus als auch zur Ermittlung der Aktivierungsenergien bei Mineralumwandlungen einsetzbar.

Wie in Abbildung 38 dargestellt, kann man z. B. für elektrische Leitfähigkeitsuntersuchungen 2 Aktivierungsenergien und daraus 2 konkurrierende Leitfähigkeitsmechanismen bestimmen. Bei niedrigen Temperaturen überwiegt bei diesem Beispiel der Leitfähigkeitsmechanismus der Korngrenzen-Diffusion eines Minerals, wobei ebenfalls eine Volumendiffusion vorhanden und aktiv ist. Diese wird allerdings erst bei höheren Temperaturen dominant, so dass die noch ebenfalls aktive Korngrenzen-Diffusion in den Hintergrund tritt. Die beiden Diffusionsmechanismen lassen sich i.a. bei der Auswertung der Ergebnisse sehr gut diskriminieren.

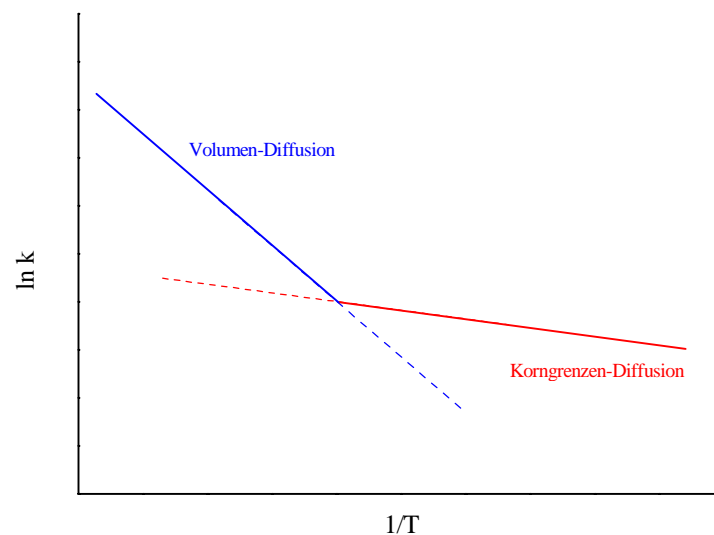


Abb.38: Arrheniusplot unterschiedlicher Leitfähigkeitsmechanismen

Ob allerdings tatsächlich wie in dem Beispiel in Abb. 38 eine Änderung des Transportmechanismus oder allgemein ein Änderung der Mittel während des Beobachtungszeitraumes vorliegt, ist bei einer Überlagerung von mehreren Mechanismen, die gleichzeitig und gleichberechtigt vorliegen können, sehr schwer zu beurteilen.

Als Beispiel dafür ist die Überlagerung unterschiedlicher, allerdings regimeunabhängiger Mechanismen des Wachstums einer neuer Phase zu Lasten einer alten erwähnt. Das Wachstum mehrerer unterschiedlicher Mechanismen im Vergleich zu einem *normalen*, ungestörten und nichtüberlagerten Flächenwachstum ($n = 1$) ist in Abbildung 39 dargestellt. Es wurde eine

Überlagerung des Keimbildungsmechanismus ($n = 4$) zum einen mit einem Flächenwachstum ($n = 1$), zum anderen mit Diffusion ($n = 0.5$) berechnet.

Es wurde zur Erstellung der Kurven in Abb. 39 folgende Formel verwendet:

$$\xi(t) = \exp^{-(k \cdot t)^{n_1}} \cdot \lambda + \exp^{-(k \cdot t)^{n_2}} \cdot (1 - \lambda) \quad (33)$$

k: Ratenkonstante [sek^{-1}]

t: Zeit [sek]

n_x : Wachstumsmechanismen

λ : fraktioneller Anteil [0-1]

Es wurden für drei verschiedene fraktionelle Anteile der Wachstumsmechanismen ($n = 1$: fraktioneller Anteil 0.25, 0.5 und 0.75; der zweite Mechanismus wurde auf 1.0 ergänzt) der zeitabhängige Verlauf der Umsatzrate $\xi(t)$ und derselben Ratenkonstante k die Kurven berechnet. Die Ratenkonstante k wurde mit $1 \cdot 10^{-3}$ wiederum so gewählt, dass sie denen der in dieser Arbeit ermittelten Werte (s. Kap.8) ähnelt. Als Referenz dazu wurde ein ungestörter Verlauf eines Flächenwachstums ($n = 1$, fraktionell 100%) in Abbildung 39 abgetragen.

Man erkennt, dass es, obwohl die $\xi(t)$ -Verläufe im Prinzip gut voneinander zu diskriminieren sind, einer soliden quantitativen Datengrundlage bedarf, um zusammengesetzte Mechanismen erkennen und charakterisieren zu können.

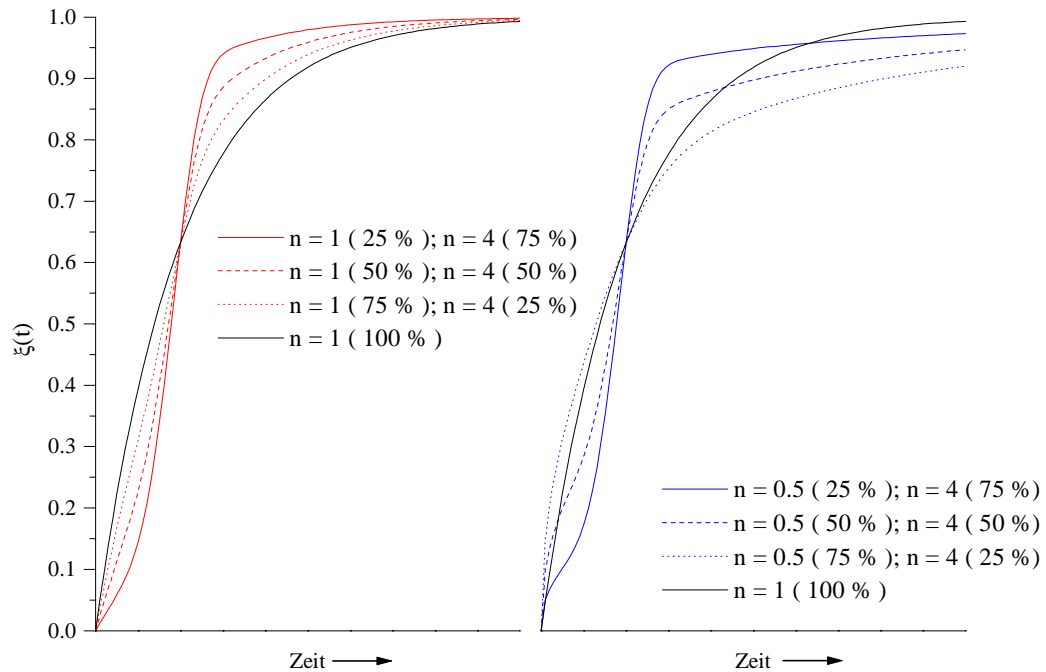


Abb. 39: Für $k = 10^{-3} \text{ sek}^{-1}$ berechnete Umsatzraten $\xi(t)$ bei überlagerten Wachstumsmechanismen nach Formel Nr. 32. Links: Flächenwachstum ($n = 1$) und Keimbildung ($n = 4$). Rechts: Flächenwachstum und Diffusion ($n = 0.5$). Für beide Fälle sind Mischungen im Verhältnis 1:3, 1:1 und 3:1 im Vergleich zu reinem Flächenwachstum gegeben.

7. Experimente

7.1. Coesit-Synthesen

Edukt aller Experimente war Coesit, der in einer Belt-Apparatur bei 45 kbar, 850°C und Versuchsdauern von mindestens 4 Stunden synthetisiert und anschließend abgeschreckt worden war. Ausgangssubstanz dazu war SiO₂-Aerosil®-Pulver der Firma Merck. Die Synthese-Produkte wurden jeweils röntgenographisch winkeldispersiv (Pulverdiffraktometer Siemens D5000) auf Phasenreinheit überprüft und anschließend vermengt, um für alle Coesit → Quarz Transformationsversuche das gleiche Startmaterial und gleiche Kornverteilungen zu gewährleisten. Dieses Ausgangspulver wurde kaum gemörsert, da kein weiterer Stress auf die Ausgangssubstanzen ausgeübt werden sollte. “Kaum gemörsert” bezeichnet die Tatsache, dass während der Synthese “zusammengebackene” Coesit-Pulver soweit zu lockern, dass es für die nachfolgenden Experimente weiterverarbeitet werden konnte. Nach optischen Inspektionen mit dem Mikroskop lagen die Korngrößen zwischen 1 und 4 µm.

7.2. Coesit-Quarz-Rückumwandlungsexperimente

7.2.1. Allgemeines Vorgehen bei den Experimenten

Zunächst wurden Experimente in Form einfacher Synthesen-Abschreckversuche durchgeführt, um zu ermitteln, ob die Transformation überhaupt erfolgte und wenn ja, in welchen Druck-, Temperatur- und Zeitregimen.

Eine Neubestimmung der Phasengrenze, wie sie in Kapitel 2.2.1 vorgestellt wurde, war dabei nicht vorgesehen. Anschließend folgten Untersuchungen zum kinetischen Verhalten der Umwandlung, um über die zeit- und temperaturabhängigen Umsatzraten die Aktivierungsenergie(n) berechnen zu können. Diese Untersuchungen wurden sämtlich als in-situ Beugungsexperimente konzipiert.

7.2.2. Einfluss von Wasser auf die Transformation Coesit → Quarz

Im Laufe der o. a. Untersuchungen stellte sich die Frage nach dem Einfluss von frei verfügbarem Wasser auf die Umsatzraten und die sich daraus ergebenden Aktivierungsenergien der Rückumwandlung. Daher wurden neben den Experimenten mit reinem, “ trockenem “ Coesit-Edukt auch Versuche mit kontrollierter Wasserdampfdruck durchgeführt. Das Wasser wurde als Wasserdampf oder als Produkt einer Mineralreaktion (Dehydrierung von Gibbsit, Pyrophyllit oder Talk) während des Versuchszeitraumes zugeführt. Die Abbildung 40 zeigt den Probenaufbau für Transformationsexperimente Coesit → Quarz in Anwesenheit von Wasser:

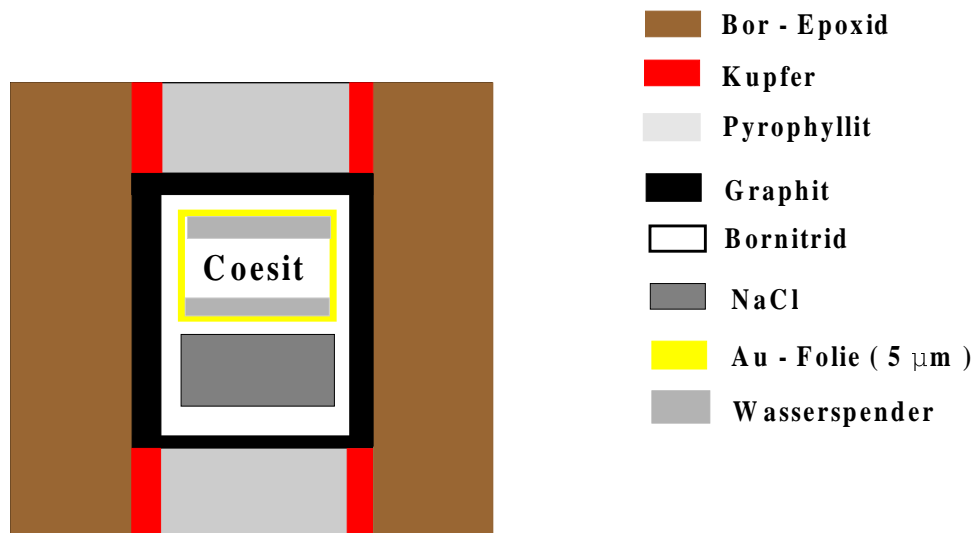


Abb.40: Schema des Hochdruckeinbaus für Transformationsexperimente mit Wasserzufuhr durch Mineraldehydrierung während des Versuches.

Da die wasserspendenden Minerale Gibbsit, Muskovit und Pyrophyllit aufgrund ihrer niedrigen Kristallsymmetrie (alle monoklin) komplizierte Beugungsspektren lieferten und daher durch Überlagerungen mit den Beugungslinien von Coesit / Quarz die eindeutige Bestimmung der Umsatzraten erschwerten, wurden die Minerale räumlich getrennt, d. h. Coesit-Pulver wurde für die energiedispersiven in-situ-Untersuchungen nicht mit den wasserspendenden Mineralen vermischt, sondern zwischen zwei Schichten letzterer (Sandwich-Bauweise) in den Druckeinbau gebracht, um einen möglichen Wasserkonzentrationsgradienten im interessierenden Probenbe-

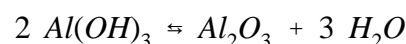
reich zu vermeiden. Beispielsweise das Gibbsit-Coesit-Gibbsit-Sandwich wurde außerdem mit einer Gold-Folie gekapselt, um während des Versuches freigesetztes Wasser möglichst lange im Probenbereich des Einbaus zu halten. Erste Versuche ohne Goldfolie hatten nämlich gezeigt, dass *das Wasser bei ungekapseltem Sandwich* nur wenig Einfluss auf die Transformation Coesit → Quarz ausübte. Da bei diesen Versuchen die Goldkapselung Temperaturregelungen mittels Thermoelement verhinderte, konnten die Proben temperaturen nur nach den vorher bestimmten Leistungsdaten eingestellt werden (s. Kap. 5.2).

Bei den in-situ-Experimenten unter Strahlenexposition wurde der Röntgenstrahl jeweils auf den Coesit/Quarz fokussiert. Erst nach erfolgter Umwandlung bzw. Beendigung der Analyse zur Coesit → Quarz Transformation wurde die Presse verfahren, so dass auch das wasserspendende Mineral ebenfalls röntgenographisch untersucht werden konnte.

Auf den Einfluss der Wasserfugazität auf die Transformation Coesit → Quarz wird in den Kapiteln Auswertung und Diskussion näher eingegangen.

7.2.2.1 Gibbsit-Entwässerung

γ -Al(OH)₃ (Gibbsit) liefert für die in dieser Arbeit gewählten Druck und Temperaturbedingungen Wasser nach der Netto-Gleichung:



Die bei dieser Reaktion involvierten Zwischenprodukte Böhmit und Diaspor sind in dieser Gleichung nicht enthalten [Kennedy, 1959; Voigt 1973]. Abbildung 41 zeigt, zusammen mit einem Ausschnitt des SiO₂ Phasendiagramms, die Stabilitätsfelder der o. a. Reaktionspartner.

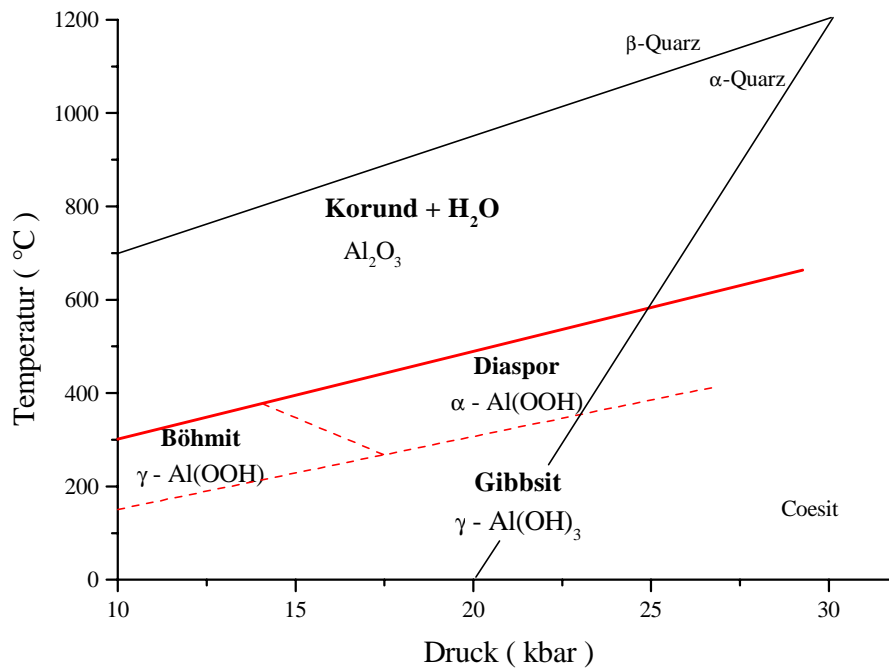


Abb. 41: Die durchgezogene rote Linie zeigt die Phasengrenze zwischen den wasserführenden Mineralen Böhmit und Diaspor sowie Al₂O₃ plus Wasser. Die schwarzen Linien markieren die SiO₂ Phasengebiete

7.2.2.2. Die Glimmer-Entwässerungsreaktion

Als weiterer Wasserspender wurde Glimmer (Muskovit) gewählt [Hicks, 1997; Bucher, 1994; Matthes, 1987]. Der eingesetzte Muskovit stammte von einem Einkristall mit fast idealer Zusammensetzung und nur geringfügigen Anteilen von Fe₂O₃ (3.4 Gew.%), MgO (0.9 Gew.%) und Na₂O (0.9 Gew.%). Abbildung 41 zeigt, dass es bei den durchgeführten Experimenten aufgrund der Phasenstabilitäten nicht zu vollständiger Abgabe des Wassers bzw. einer vollständigen Transformation des Glimmers kommen konnte. Die Wasserfugazitäten und der damit verbundene katalytische Effekt wuchsen zwar mit steigender Temperatur an, doch war während der Versuche kein effektiv freies Wasser vorhanden.

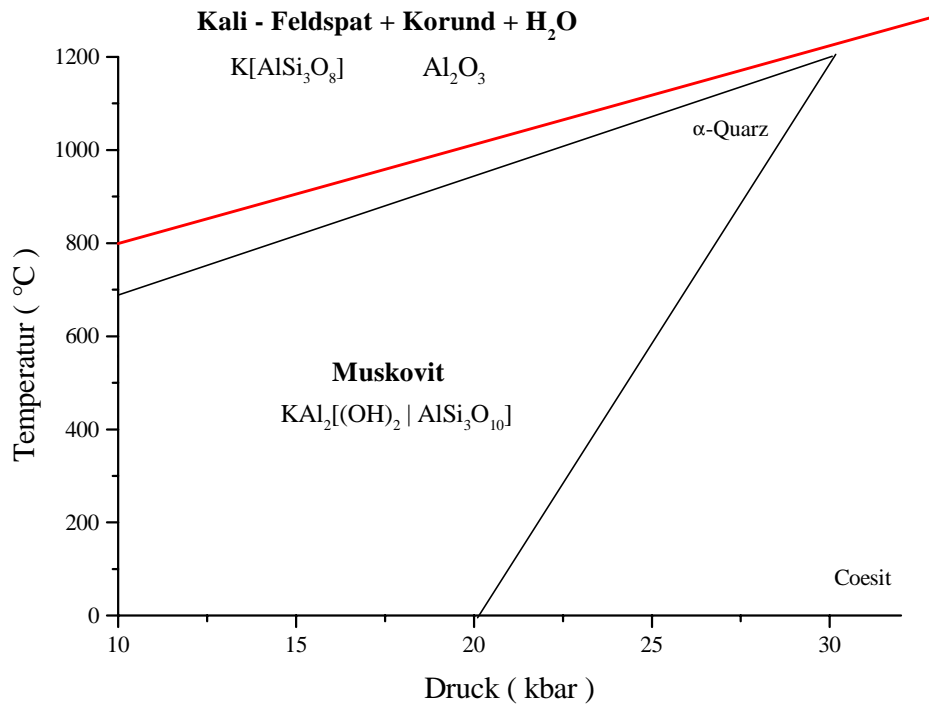
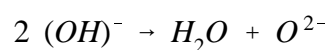


Abb. 42: Phasendiagramm und Entwässerungsreaktion von Muskovit. Die rote Linie ist die Phasengrenze zwischen Glimmer einerseits und Feldspat, Hochquarz und Wasser andererseits. Die schwarzen Linien markieren die SiO₂-Phasengebiete.

7.2.2.3 Pyrophyllit-Entwässerungsreaktion

Die Einbauteile der Hochdruckzellen bestanden z.T. sowohl aus "weichem" als auch aus "hartem" (gebranntem) Pyrophyllit. Da für erstere unter Versuchsbedingungen der Coesit → Quarz-Transformation ebenfalls eine Entwässerungsreaktion angenommen werden musste, war grundsätzlich nicht davon auszugehen, dass Wasser aus diesem Phyllosilikat beim Aufheizen der Experimente keine Rolle bei der Umwandlung Coesit → Quarz spielt. Daher ist die Entwässerungsreaktion von Pyrophyllit in Abbildung 43 gezeigt [Hicks, 1997]. Nichtentwässertes und "teil"-entwässertes Pyrophyllit zeichnen sich durch einen schichtartigen Aufbau aus. Die freigesetzten Hydroxidionen können gemäß:



Wassermoleküle und Sauerstoffradikale bilden. Während das zweifach negativ geladene Sauerstoffion in der Struktur verbleibt, können die Wassermoleküle hinaus diffundieren und somit die Wasseraktivität bei höheren Temperaturen steigern [Wardle, 1972].

Der mögliche Einfluss des “pyrophyllitischen” Wassers auf die Coesit → Quarz-Transformation wird daher ebenfalls in der Auswertung erörtert.

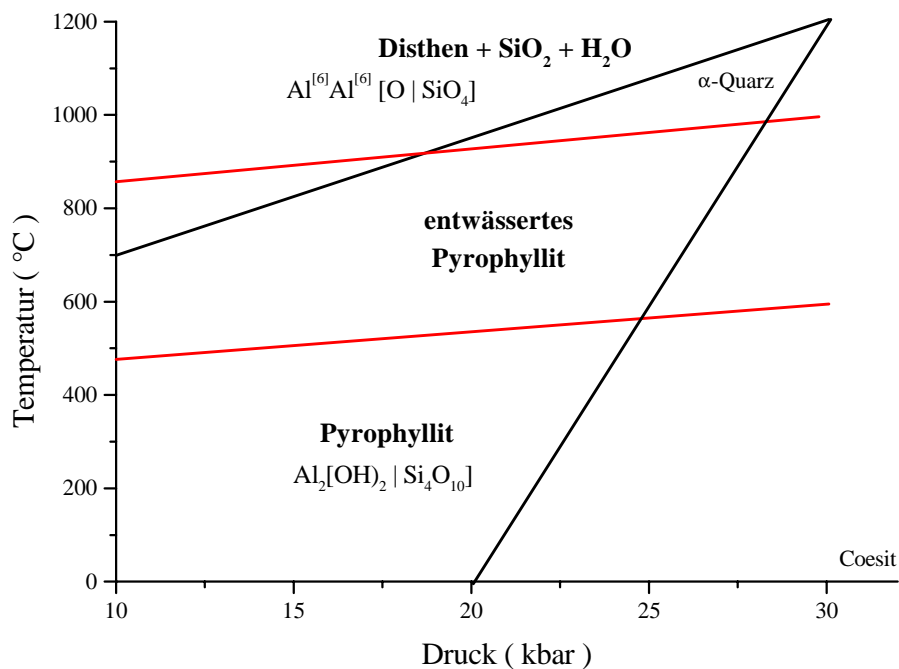


Abb. 43: Phasendiagramm von Pyrophyllit. Die roten Linien grenzen die Bereiche von Pyrophyllit, teilweise entwässertem Pyrophyllit und wasserfreiem, Disthen + Quarz + Wasser voneinander ab. Die schwarzen Linien markieren die SiO₂-Phasengebiete.

7.3. Experimente ohne Röntgenstrahlung

7.3.1. Drucksynthesen (Bonn)

Alle Versuche, die am Bonner Mineralogischen Institut durchgeführt wurden, wurden in der gleichen Art und Weise präpariert wie die "Hamburger-Experimente" und waren im Gegensatz zu letzteren Langzeitexperimente über 6 Stunden bis zu 14 Tagen. Wie bereits in Kapitel 3 beschrieben, besitzt die Bonner Hexaeder-Presse HPX97 eine Stempelkühlung, so dass deutlich längere Versuchszeiten als für die baugleiche Hamburger Apparatur gewählt werden konnten. Um die Probe nach dem Ausbau der Druckzelle besser finden zu können, wurden sowohl der reine "trockene", als auch der in einem Sandwich von $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Gibbsite) eingepackte Coesit jeweils in eine 5 μ dicke Goldfolie eingekapselt.

Da in Bonn keine in-situ-Beugungs-Versuche stattfanden, wurden die abgeschreckten Proben nach den Versuchsläufen winkeldispersiv vermessen und die möglichen Umsatzraten durch quantitative röntgenographische Phasenanalyse bestimmt.

7.2.3.2. Ermittlung der Aktivierungsenergie mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeiten

Zusätzlich zu den o. a. Syntheseexperimenten wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, um die aus diesen Versuchen abgeleiteten Aktivierungsenergien mit denen der kinetischen Aktivierungsenergien der Coesit \rightarrow Quarz-Transformation zu vergleichen. Dazu wurde, analog zur Messstrategie der in-situ-Beugungsversuche (vgl. Kap. 7.4.1), der Coesit im Stabilitätsfeld des Quarz untersucht. Allerdings wurde nicht die Umsatzrate der Transformation, sondern die temperaturabhängige Leitfähigkeit vermessen. Die Datenaufnahme verlief frequenzdispersiv in Schutzringanordnung [MacDonald, ; Roberts; 1993]. Obwohl darauf geachtet wurde, das Verhältnis von Oberfläche zu Höhe der Ausgangs-Coesit-Scheibe möglichst groß zu halten, konnte kein Unterschied zwischen Coesit und Quarz festgestellt werden. Beide Phasen verhielten sich auch während des Umwandlungsvorganges als reine Isolatoren (spezifischer elektrischer Widerstand $> 10^6 \Omega\text{m}$), so dass ein möglicher Kapazitäts- und Widerstandsunterschied unterhalb der Nachweisgrenze der Messanordnung lag.

7.3.3. Experimente bei Normaldruck (Bonn)

Über pulverförmigen Coesit in einem Pt-Tiegel, der sich in einem Rohrofen bei 900°C befand, wurde 3 Stunden Wasserdampf von 1 bar geleitet. Der Coesit blieb vollständig erhalten; mit winkeldispersiver Röntgendiffraktometrie konnte keine Quarzbildung nachgewiesen werden. Wie sich auch bei der Auswertung der Hochdruckexperimente zeigte (s. Kap. 8), transformiert Coesit mit wachsender Unterschreitung der Coesit/Quarz Phasengrenze zunehmend langsamer, so dass der Coesit, selbst durch die katalytische Wirkung von Wasser, die die Transformation bei Normaldruck begünstigen sollte, über den Versuchszeitraum metastabil erhalten blieb.

7.3.4. Der Einfluss hochenergetischer Synchrotron-Strahlung auf die Kinetik (Hamburg)

Hochenergetische Röntgenstrahlung kann einen Kristall durch Erzeugung von Fehlstellen verändern. Unter Röntgenbestrahlung verfärbt sich z. B. NaCl, wenn sich Elektronen-Lochpaare in der heteropolaren Struktur bilden. Bekannt ist darüber hinaus auch die völlige Zerstörung von Strukturen, z.B. die Zersetzung organischer Kristalle [Murata, 1977; Sygusch, 1988]. Da Fehlstellen in der Struktur als heterogene Keimbildungsquellen dienen können und somit das thermodynamische Verhalten ändern können [Gerthsen], ist diese Tatsache auch in Zusammenhang mit der Transformation Coesit → Quarz nicht vernachlässigbar, zumal der überwiegende Teil der Experimente unter Einwirkung hochenergetischer Synchrotronstrahlung stattfand.

Um den möglichen Strahlungseinfluss auf die Umwandlungskinetik zu erfassen, wurden in Hamburg parallele Rücktransformationsexperimente ohne und mit Strahlungsexposition während des Prozessierens durchgeführt. Dazu wurden die Zustandsgrößen p und T für “strahlungsfreie” und “bestrahlte” Experimente gleich eingestellt. Die Produkte der “strahlungsfreien” Versuche wurden nach Abschrecken der Proben energiedispersiv untersucht und die ermittelten Daten mit den Ergebnissen der Experimente mit Synchrotronstrahlung verglichen. Bei den “strahlungsfreien” Versuchen waren zwei Typen zu unterscheiden. Zum einen wurden nämlich Experimente bis zur abschließenden Phasenanalyse mit Synchrotronstrahlung völlig strahlungsfrei durchgeführt, zum anderen wurde der Druck vor der Prozessierung röntgenographisch bestimmt, d.h. die Probe wurde vor und nach der p, T-Behandlung kurzzeitig bestrahlt. Die erste Variante hatte den Nachteil,

dass die Unsicherheit im Druck größer als bei der zweiten ist, die dagegen einen möglichen Einfluss hochenergetischer Strahlung, z.B. durch Erzeugung von Strahlschäden in der Kristallstruktur des Coesits nicht vollständig vermeidet. Die Endprodukte wurden jeweils bei Raumtemperatur und Normaldruck analysiert, wobei der Stresszustand der Probe, der durch die schnelle Druckentlastung auf die Hochdruckeinbauten ausgeübt wurde, nicht berücksichtigt werden konnte.

7.4. Experimente unter Strahlenexposition (Hamburg)

Die meisten Experimente dieser Arbeit wurden am Hamburger Synchrotron Strahllabor am energiedispersiven Röntgenmessplatz F2/1 HASYLAB mit der Vielstempelapparatur MAX80 durchgeführt. Dazu wurde das Verhalten des in die Zelle eingebauten Coesit-Pulvers unter p-, T-Bedingungen mittels Röntgenbeugung in situ verfolgt. Dabei wurden systematisch Untersuchungen bei unterschiedlichen Drücken (5-28 kbar) und Temperaturen (650-1300°C) vorgenommen, um aus der Kinetik der Transformation Coesit → Quarz auf deren Aktivierungsenergie schließen zu können. Neben reinem, "trockenem" Coesit wurde auch Coesit-Pulver plus $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Glimmer verwendet, um den möglichen Einfluss der Wasseraktivität auf die Transformation zu überprüfen. Die Proben mit den wasserspendenden Mineralen wurden sowohl mit Au-Folie (5 μm ; Goodfellow-Chemikalien) als auch ohne Goldkapselung vermessen.

7.4.1. Datengewinnung bei den Kinetik-Experimenten

Der Aufbau der Hochdruckzelle und ihrer Einbauteile ist bereits in Kapitel 3.2 beschrieben worden, soll jedoch hier noch weiter im Detail erläutert werden.

- Obwohl kein Einfluss von Kochsalz auf die Transformation festgestellt werden konnte, wurde nach ersten Test-Serien darauf geachtet, dass NaCl und Coesit keinen direkten Kontakt hatten.

- Bei der Zellpräparation wurde das Coesit-Pulver in den Probenraum des Hochdruckeinbaues gestopft, jedoch anschließend nicht heißgepresst, um keine vorzeitige Reaktion zu initiieren. Da sich das Pulver nur unvollständig dicht stopfen lässt, musste die in-situ Druckmessung mit dem NaCl-Standard essentieller Bestandteil des Experimentes sein.
- Um den durch den Einbau und die damit verbundene mechanische Belastung initiierten Stresszustand auf die Coesitprobe auszuheilen oder zu mindern, wäre vorab ein Sintervorgang im Coesit-Stabilitätsfeld sinnvoll gewesen. Allerdings war der dafür zur Verfügung stehende p-T Raum deutlich begrenzt (s. Phasendiagr. Kap. 2.2.5.). Sinterversuche bei 25 kbar und 200°C über einer Dauer von 2 Stunden zeigten keinen Effekt, da das “Sintern” der Probe im Vergleich zu den *gestressten* Proben keinen nachweisbaren Einfluss auf die Transformation hatte. Daher wurde im Weiteren auf Sintern, auch im Hinblick auf die Wärmeaufnahme des gesamten Pressstandes und der damit verbundenen Schwierigkeiten (s. Kap. 3.2), verzichtet.

Der gewünschte Druck wurde bei jedem Experiment zunächst bei Raumtemperatur eingestellt. Danach wurde die Zelle so in den kollimierten Synchrotronstrahl verfahren, dass das bestrahlte Probenvolumen möglichst nahe am Thermoelement lag, um die Probentemperatur möglichst zuverlässig angeben zu können. Im Zuge einer fortschreitenden Transformation Coesit → Quarz kam es aufgrund der Molvolumendifferenz der beiden Phasen (ca. 10%) zu Änderungen in der Geometrie des Einbaus. Diese hatten zur Folge, dass sich das Thermoelement manchmal im Laufe des Experimentes in den Strahlengang schob, so dass es zu deutlichen Intensitätsverlusten und gleichzeitig zum Auftreten von zusätzlichen Fluoreszenzlinien im Spektrum kam. In diesen Fällen war es erforderlich, die Probe vertikal zum Synchrotronstrahl zu verfahren, obwohl diese Maßnahme während eines in-situ-Versuches normalerweise vermieden werden sollte. Vermeidungsgrund war eine geringfügige mechanische Instabilität des Pressstandes, welche wiederum Einfluss auf die Heizung des Hochdruckeinbaus hatte. Die nach einem Verfahren gewonnenen Daten wurden nur dann weiterverwendet, wenn sie mit den vorher aufgenommenen konsistent waren, d.h. wenn keine sprunghaften Änderungen in den Phasenanteilen vor und nach der Neujustierung beobachtet wurden.

7.4.2. Messstrategie

Zur gleichförmigen Datensammlung wurde ein Programm verwendet, mit dem sich die Zählzeiten pro Spektrum zwischen 10 und 600 Sekunden einstellen ließen. Kürzere Zählzeiten waren wegen zu geringer Zählstatistik nicht brauchbar.

Für die Intensitätsmessung ist zu beachten, dass der Detektor bei hoher Strahlungsintensität nicht jedes Photon registriert, da die entstandenen Ladungsträger im Detektor zuerst abgebaut werden müssen. Erst nach Ablauf einer Totzeit und anschließender Erholungszeit ist der Detektor gegenüber den einfallenden Photonen wieder empfindlich. Dieser sensible Zeitraum wird als *live-time* bezeichnet. Die Elektronik bzw. die Software des Multi-Channel-Analyzers am Hamburger energiedispersiven Messstand erlaubt nun zwei mögliche Datenerfassungen:

- 1) die Datenaufnahme erfolgt ohne Berücksichtigung der Totzeit, d. h. Messzeit = Versuchszeit (*real-Setup*)
- 2) die Datenaufnahme erfolgt unter Berücksichtigung der Totzeit, d. h. Messzeit \neq Versuchszeit (*live-setup*). Hierbei "korrigiert" die Elektronik die statistisch zu wenigen Photonen und hält das Datenaufnahmeprogramm so lange aktiv, bis die erwartete Anzahl Photonen auf den Detektor getroffen ist.

Da i. a. die Totzeiten beim Ge-Detektor hinreichend kurz waren, wurde das *live-setup* zur Datenaufnahme gewählt, trotzdem es in einzelnen Fällen zu erheblichen Diskrepanzen Messzeit und Versuchszeit kam (s. Tab. 13, 16, 17).

Nach Erreichen des vorgesehenen Druckes wurde das Datenaufnahmeprogramm gestartet und die gewünschte Temperatur eingestellt. Da diese gewünschte Temperatur rasch erreicht wurde (zwischen 30 Sekunden und 2 Minuten), war die Zeitspanne zwischen Programmstart bzw. Datengewinnung und einsetzender (erfolgreicher) Transformation genügend kurz. Es wurde die Reihenfolge: 1. Druck 2. Programmstart 3. Temperatur gewählt, da auf diese Weise auch noch schnelle Transformationen (z. B. $p = 28$ kbar, $T > 850^\circ\text{C}$) aufgezeichnet werden konnten. In den meisten Fällen wurden die Proben am Ende des Experimentes abgeschreckt. Einen Ablauf des Versuches zeigt schematisch Abbildung 44: Nach Druckeinstellung [1] und röntgenographischer Bestimmung des Druckes p [2] begann die kontinuierliche Datenerfassung [3]. An-

schließlich wurde möglichst schnell auf die gewünschte Versuchstemperatur T aufgeheizt [4]. Nach Beendigung der Datensammlung wurde die Probe abgeschreckt [5] und schließlich auf Normaldruck entlastet und ausgebaut [6].

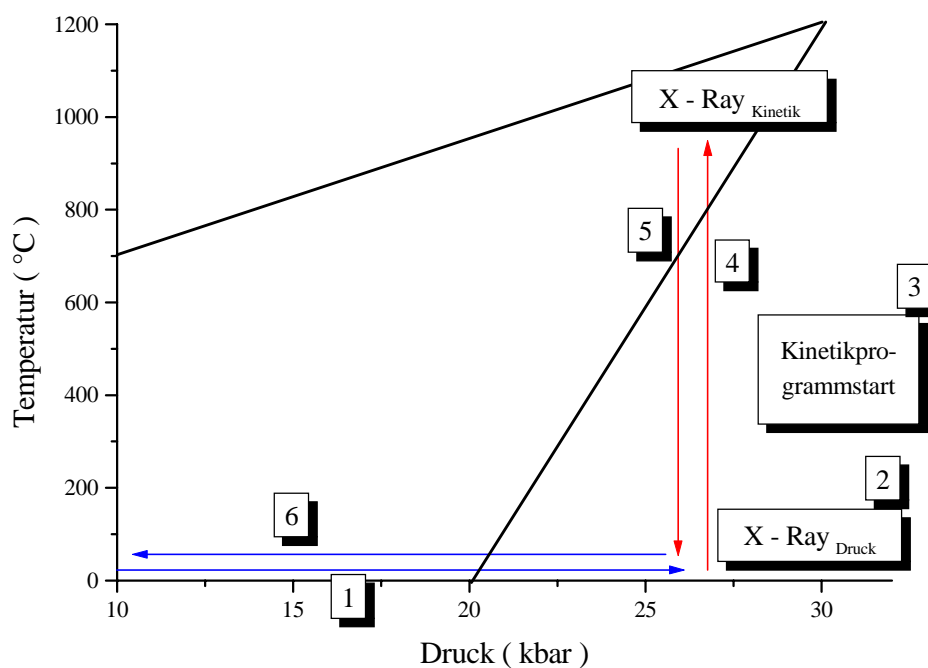


Abb. 44: Ablauf eines Versuchs zur in-situ Verfolgung der Transformation Coesit \rightarrow Quarz: Nach Druckeinstellung auf die gewünschte Größe wurde das Datengewinnungsprogramm gestartet und die Temperatur eingestellt. Nach Beendigung des Versuchs wurde die Probe abgeschreckt.

7.2.5. Wiederholtes Über- und Unterschreiten der Phasengrenze

Trotz der in Kap. 3 und 4 angesprochenen Probleme des Druckabbaus bei fallender Presskraft, wurde in einem Experiment die Transformationen Coesit \rightarrow Quarz \rightarrow Coesit \rightarrow Quarz durchge-

führt und mittels Röntgenbeugung verfolgt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zur Transformationskinetik bei Überschreiten und Unterschreiten der Phasengrenze zu überprüfen. Abbildung 45 zeigt schematisch den Versuchsverlauf. Nach Einstellung des Druckes p [1] erfolgte das schnelle Aufheizen und die kontinuierliche Datenerfassung [2]. Nachdem sich Coesit vollständig in Quarz umgewandelt hatte (Röntgenanalyse), wurde die Probe abgeschreckt [3]. Der Druck wurde dabei allerdings nicht abgebaut, sondern im Gegenteil stark erhöht [4]. Wiederum wurde die Temperatur erhöht [5] und die Probe erst abgeschreckt [6], nachdem sich Quarz komplett in Coesit transformiert hatte (Röntgenanalyse). Danach wurde der Druck sehr langsam über einen Zeitraum von ca. 12 h von ca. 40 auf 22 kbar reduziert [7]. Abschließend wurde die inzwischen erkaltete Probe noch einmal aufgeheizt und die Quarzbildung verfolgt [8].

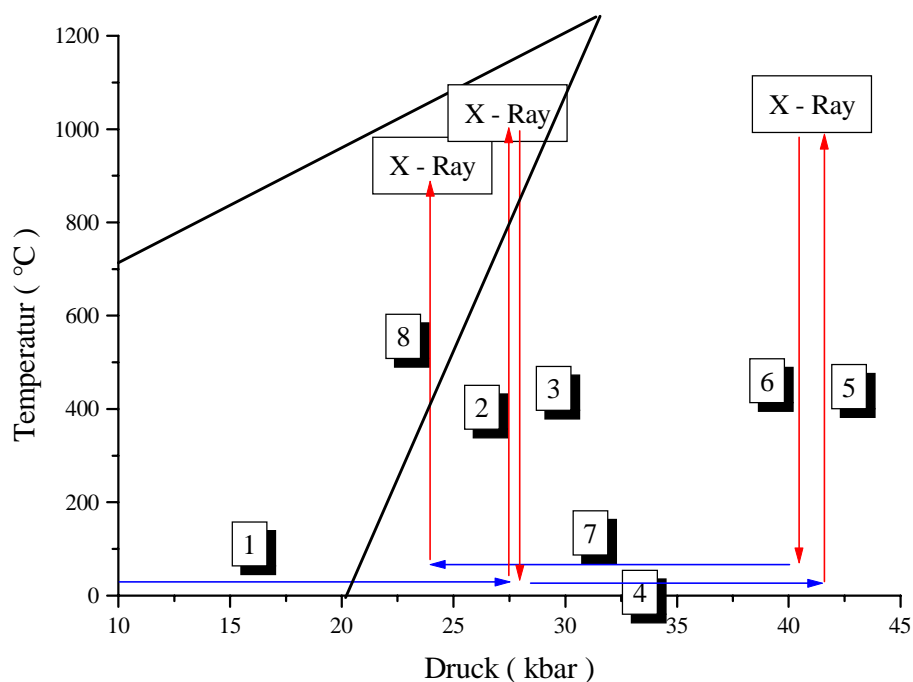


Abb. 45: Schema der Druck- und Temperaturgeschichte für die Transformationsfolge Coesit → Quarz → Coesit → Quarz.

8. Auswertungen

Bei den nachfolgenden Auswertungen der energiedispersiven Beugungsspektren wurde davon ausgegangen, dass alle Versuche in der Hexaeder-Pressen unter hydrostatischen oder quasihydrostatischen Druckbedingungen erfolgt waren.

8.1. Einfluss hochenergetischer Strahlung auf die Coesit → Quarz Transformation

Bevor Auswertungen zur Ermittlung der Kinetik der Coesit → Quarz-Transformation mit Hilfe von Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden, sollte der Einfluss derselben auf das Transformationsverhalten geklärt werden. Die dazu konzipierte Versuchsdurchführung ist bereits in Kapitel 7.2.3. beschrieben. Die Versuche fanden bei 22 kbar und 850°C sowie 900°C statt.

Tab. 12: Umsatzraten der Transformation Coesit → Quarz mit und ohne Synchrotronstrahlung

Röntgenexposition	Temperatur	Zeit	Umsatz % ξ
während der gesamten p-T Belastung	850°C	2 Stunden	100
vor und nach p-T Belastung			100
nach p-T Belastung			100
während der gesamten p-T Belastung	900°C	25 Minuten	100
vor und nach p-T Belastung			100
nach p-T Belastung			100

Die in Tabelle 12 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die hochenergetische Strahlung zumindest für die Versuche mit “trockenem” Coesit als Ausgangssubstanz bei diesen Temperaturregimen keinen signifikanten Einfluss auf die Kinetik in der Transformation Coesit → Quarz erkennen ließ.

8.2. Mengenanteilsberechnung aus energiedispersiven Spektren

Die Intensität I_{hkl} eines Reflexes ist proportional zum Volumen der streuenden kristallinen Phase.

$$\langle V \rangle = \frac{I_{hkl} \cdot V_Z^2}{\lambda^3 \cdot |F_{hkl}|^2} \quad (34)$$

Mit

$\langle V \rangle =$ Volumen

$I_{hkl} =$ Intensität des Reflexes hkl

$V_Z =$ Molvolumen

$\lambda =$ Wellenlänge

$F_{hkl} =$ Strukturfaktor des Reflexes hkl

Um den Mengenanteil $\xi(t)$ des gebildeten Quarzes bei der Coesit \rightarrow Quarz Transformation zu bestimmen, genügt es, die Volumina von Quarz und Coesit ins Verhältnis zu setzen:

$$\xi_{Quarz}(t) = \frac{\langle V \rangle_{Quarz}}{\langle V \rangle_{Coesit} + \langle V \rangle_{Quarz}} \quad (35)$$

Bei der Zugabe von wasserspendenden Mineralen (Gibbsit, Glimmer) wurde auf einen schichtartigen Probeneinbau geachtet, damit der Synchrotronstrahl nur die Coesit/Quarz Probe traf, um eine Überlappung mit den Gibbsit- bzw. Glimmer-Reflexen zu vermeiden.

Die zeitabhängige Primärstrahlintensitätsabnahme am Synchrotron wurde für alle ausgewerteten Reflexe über eine Referenzfluoreszenzlinie registriert. Dieser Primärstrahlmonitor war die Fluoreszenzlinie $In_{K\alpha}$, die detektorbedingt in allen Spektren vorhanden war.

Alle energiedispersiven Spektren wurden mit dem ORIGIN Peak-Fit-Modul der Firma Microcal ausgewertet. Gausskurven wurden bezüglich ihrer absoluten Lagen, der maximalen Höhen und der Halbwertsbreiten an ausgewählte Reflexe des Gesamtspektrums angepasst. Die Fläche E_{hkl} unter jedem angepassten, zugeordnetem Reflex wurde nach Berücksichtigung der beschriebenen Korrekturgrößen (s. Kap. 3.1.2.1.) als I_{hkl} für die Mengenanteilsberechnung herangezogen. Da für beide Strukturen die isotropen Debye-Waller-Temperaturfaktoren mit ca. 0.5 \AA^2 praktisch gleich sind, wurde auf eine Temperaturkorrektur verzichtet. (Die Schwächungsfaktoren

betragen bei einem Beugungswinkel θ von 3.5° für die Reflexe mit den stärksten Intensitäten: Coesit: 0.987; Quarz: 0.988).

Aufgrund des im Gegensatz zu winkeldispersiven Röntgenbeugung geringeren Auflösungsvermögens und der z.T. durch die hohen Temperaturen bedingten hohen Untergrundintensitäten wurde ein Mengenanteil $\xi(t)$ von nicht weniger als 5% und nicht mehr als 95% als Grenze des Auflösungsvermögens angenommen. Eine typische Abfolge von Beugungsspektren und den sich daraus ergebenden zeitabhängigen Umsatzraten zeigen die Abbildungen 46 und 47.

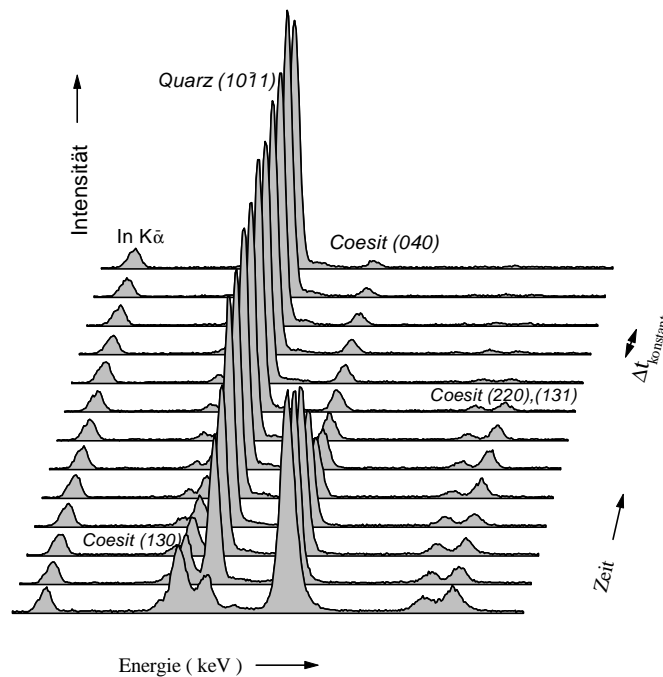


Abb. 46: Schema energiedispersiver Beugungsspektren als Funktion der Zeit. Nach Normierung der Spektren auf die Intensität der Fluoreszenzlinie $In_{K\alpha}$ wurden die Intensitäten der Coesit- und Quarzphase zur Mengenanteilsberechnung $\xi(t)$ in Relation gesetzt.

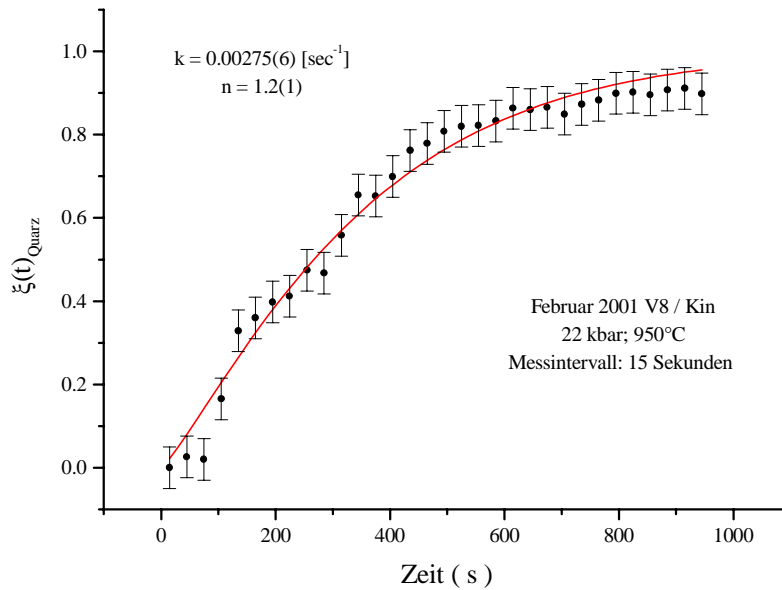


Abb. 47: Beispiel für die weitere Auswertung. Der Wachstumsparameter n und die Ratenkonstante k folgen aus dem Fit der JMA-Gleichung (Nr. 30) an die Beobachtungen. Die Unsicherheiten der einzelnen Messpunkte reflektieren die Messstatistik und die Güte der jeweiligen Profilanpassung.

8.3. Ergebnisse

Wie in Kapitel 6.5 erläutert, beschreibt die Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung (JMA) die zeitabhängige Bildung einer neuen Phase aus der Mutterphase:

$$\xi (t) = 1 - e^{- (k \cdot t)^n} \quad (30)$$

Die zeitabhängige Mengenanteilsberechnung ist notwendig, um die Aktivierungsenergien berechnen zu können (s Kap.6.5).

Die Versuche wurden bei 5 unterschiedlichen Drücken durchgeführt: 5, 12, 22, 25 und 28 kbar. Die aus insgesamt 92 Versuchen in Hamburg und Bonn ermittelten Ratenkonstanten k und der Wachstumsparameter n sind für die jeweiligen p-T-Bedingungen in Tabelle 13, 16 und 17 aufgelistet.

8. Auswertung

8.4. Energiedispersive in-situ Bestimmung der Kinetik bei reiner Coesit-Ausgangssubstanz

In Tabelle 13 werden die Ergebnisse der Versuche mit “trockener” Coesit-Ausgangssubstanz zusammengefasst.

Tab. 13: Rückumwandlungsversuche; Edukt Coesit:

p: Druck T: Temperatur Δt : Dauer einer Datensammlung
n: Avramikoeffizient des Keimmechanismus k: Ratenkonstante

File	p [kbar]	T [°C]	Δt [sek] / Gesamtdauer [min]	Anzahl Spektren	maximaler Umsatz % $\xi(t)$ / nach Zeit [min]	n	k [sek ⁻¹]
-	5	≤ 1100	keine Transformation				
Sep00/V8/Kin5	5	1200	120 / 20	10	30 / 20	0.6(4)	0.000035(5)
Sep00/V8/Kin6	5	1300	120 / 36	18	100 / 35	1.1(1)	0.00299(2)
-	12	≤ 850	keine Transformation				
Okt99/V9/Kin2	12	900	600 / 90	9	15 / 90	0.5(3)	0.000004(5)
Okt99/V9/Kin3	12	1000	300 / 20	4	45 / 20	0.9(1)	0.00031(2)
-	22	≤ 650	keine Transformation in Hamburg				
Langzeit	22	550	s. Text			1.1(1)	0.0000100(1)
Okt99/V5/Kin5	22	700	60 / 27	27	30 / 12	1.1(2)	0.000056(1)
Sep00/V1/Kin1	22	750	60 / 54	54	50 / 52	0.4(2)	0.000085(5)
Okt99/V5/Kin7	22	800	60 / 211	211	50 / 200	1.0(2)	0.00009(2)
Sep00/V2/Kin2	22	800	60 / 20*	12	80 / 20	0.7(1)	0.00018(3)
Sep00/V11/Kin1	22	850	15 / 125	500	100 / 120	2.2(2)	0.00018(1)
Sep00/V10/Kin1	22	900	10 / 20	123	100 / 10	0.9(1)	0.00076(3)
Feb01/V8/Kin1	22	950	15 / 20*	31	100 / 18	1.2(1)	0.00275(6)
Okt99/V5/Kin8	22	1000	60 / 18	18	100 / 16	0.9(1)	0.00334(9)
-	25	≤ 700	keine Transformation				
Apr00/V3/Kin1	25	750	60 / 34	34	7.5 / 34	3.7(5)	0.00006(4)
Okt99/V6/Kin1	25	800	60 / 150	146	90 / 150	0.9(8)	0.00031(2)
Okt99/V7/Kin3	25	800	300 / 285	57	100 / 250	0.9(1)	0.00017(7)

8. Auswertung

File	p [kbar]	T [°C]	Δt [sek] / Gesamtdauer [min]	Anzahl Spektren	maximaler Umsatz % $\xi(t)$ / nach Zeit [min]	n	k [sek ⁻¹]
Sep00/V9/Kin1	25	900	30 / 5	8	100 / 4	1.9(2)	0.0053(5)
Sep00/V13/Kin1	25	900	10 / 5	21	100 / 5	1.7(2)	0.0041(5)
Sep00/V7/Kin1	25	950	10 / 34	200	100 / 30	1.7(1)	0.0106(3)
Apr00/V4/Kin1	28	800	60 / 50	50	100 / 50	1.3(6)	0.0003(1)
Feb01/V3/Kin1	28	850	60 / 75	70	100 / 75	1.2(1)	0.00073(4)
Apr00/V5/Kin1	28	900	60 / 65	65	100 / 60	0.8(2)	0.0025(6)
Feb01/V5/Kin1	28	950	20 / 6	18	100 / 5	1.6(2)	0.0172(1)
Apr00/V10/Kin1	28	1000	10 / 3	20	100 / 3	1.6(2)	0.028(2)

* Aufgrund hoher Totzeiten Diskrepanz zwischen Δt , Anzahl Spektren und Gesamtdauer (s. Kap. 7.2.4.1)

Die energiedispersiven Röntgenbeugungsexperimente zeigen gegenüber konventionellen Synthesversuchen einen klaren Vorteil. Während für die Langzeitexperimente (s. u.) im Labor 9 Einzelexperimente durchgeführt werden mussten, um k und n zu bestimmen, konnten diese Parameter mittels energiedispersiver Röntgenbeugung unter in-situ Bedingungen für eine einzige p-T Kombination vergleichsweise zeitsparend in einem Experiment ermittelt werden.

Obwohl eine geschwindigkeitsbestimmende Keimbildungsphase (im Gegensatz zur geschwindigkeitsbestimmenden Kornwachstumsphase) mit einem Avramiexponent von 4 vor der Wachstumsphase liegen musste, konnte eine solche, trotz ausreichender Datendichte, v.a. bei den langsamer ablaufenden Transformationen, nicht nachgewiesen werden. Unter der Annahme, dass diese Keimbildung, verglichen mit dem Wachstum, sehr schnell ablief, sollte der energetische Beitrag, d. h. die Aktivierungsenergie für die Keimbildung dementsprechend sehr gering und damit im Vergleich zu der Wachstumsphase vernachlässigbar sein. Der einzige nachweisbare und geschwindigkeitsbestimmende Schritt war das Kornwachstum und es konnten daher die Daten mit der JMA-Gleichung angepasst werden (s. Kapitel 6.5). Der Wachstumsparameter n liegt bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von 0.7-1.2. Das bedeutet, dass das Wachstum der neuen (Tochter)-Phase Quarz auf Flächen der alten (Mutter)-Phase Coesit erfolgte.

In Tabelle 14 sind die Aktivierungsenergien der 5 unterschiedlichen Druckserien aufgelistet:

Druck [kbar]	E_A [kJmol ⁻¹]
5	860
12	540
22	203(12) $T \geq 800^\circ\text{C}$ 75(1) $T < 800^\circ\text{C}$
25	285(16)
28	277(25)

Die Aktivierungsenergien, die aus den Ratenkonstante k einer Druckserie bestimmt (vgl. Kap. 6.5) wurden, variieren z.T. sehr stark (ca. 75-860 kJmol⁻¹) in Abhängigkeit von der Unterschreitung der Phasengrenze.

Während die berechnete Aktivierungsenergie der 22 kbar-Serie bei höherer Unterschreitung der Phasengrenze erwartungsgemäß niedriger liegt (ca. 200 kJmol⁻¹) als die der Versuchsreihen von 25 bzw. 28 kbar (ca. 280 kJmol⁻¹), überrascht dann das Ergebnis, dass bei sehr weiten Unterschreitungen deutlich höhere Aktivierungsenergien (540 bzw. 860 kJmol⁻¹) zu überwinden waren, um aus Coesit den thermodynamisch stabilen Quarz zu bilden.

Die Geschwindigkeiten der Transformationen in Abhängigkeit vom Druck verlaufen entgegen der Erwartung. Bei nur geringer Druck-Unterschreitung der Phasengrenze erfolgte die Transformation deutlich schneller als bei gleicher Temperatur und höherer Unterschreitung:

Beispiel: $T = 1000^\circ\text{C}$	Druck [kbar]	k [sek ⁻¹]
	28	0.028
	12	0.0003

Bei diesem Beispiel verlief die Transformation bei der selben Temperatur von 1000°C bei 12 kbar ca. 100 mal langsamer als bei 28 kbar !

Zusätzlich erfolgte die Umwandlung von Coesit in Quarz mit zunehmender Unterschreitung immer unvollkommener. So blieb die Transformation bei $p = 22 \text{ kbar}$ und $T = 700^\circ\text{C}$ wie in Abbildung 48 gezeigt nach ca. 12 Minuten bei einem Umsatz von 30% Quarz (gestrichelte rote Linie) stecken.

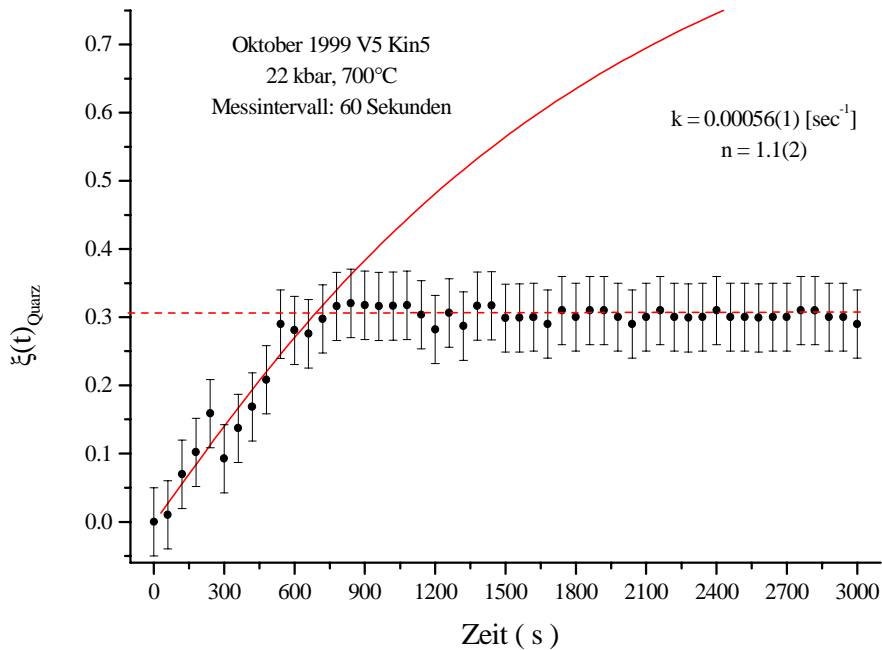


Abb. 48: Beispiel einer unvollständigen Transformation. Die Anpassung der JMA-Gleichung konnte nur bis zu einem Quarz-Umsatz von ca. 30% erfolgen.

In einem flankierenden Versuch zu diesem unerwartetem Ergebnis wurde Coesit bei Normaldruck in einem Muffelofen 4 Stunden bei ca. 1350°C getempert. Als ebenfalls unerwartetes Ergebnis wurde ein völliges Ausbleiben der Rücktransformation beobachtet. Röntgenographisch konnten nicht einmal Spuren einer Quarzbildung nachgewiesen werden.

In Abbildung 49 sind die Daten für die Bestimmungen der Aktivierungsenergien bei den 5 unterschiedlichen Drücken in einem Arrheniusdiagramm zusammengefasst.

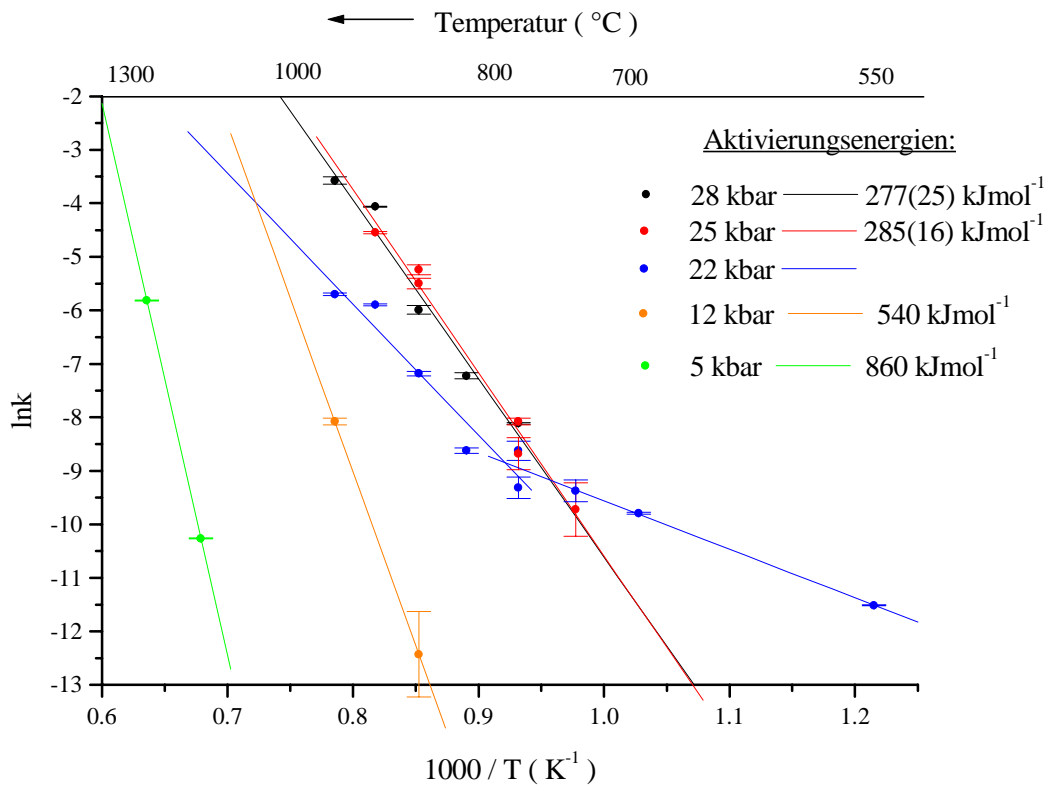


Abb.49: Arrhenius-Plot der Ratenkonstanten gegen die inverse absolute Temperatur für 5 Drücke und “trockener” Ausgangsphase Coesit. Die Unsicherheiten der Ratenkonstanten k sind Tabelle 12 entnommen. Die 28 kbar (schwarz) und die 25 kbar-Serie (rot) fallen aufeinander. Für die 22 kbar-Serie s. Abb. 49a

Bei der 22 kbar-Serie ist ein deutlich nichtlinearer Verlauf der Datenpunkte zu erkennen. Daher wurden zwei lineare Anpassungen an die Daten vorgenommen. In Abbildung 49a ist ein vergrößerter Ausschnitt der Abbildung 49 gezeigt.

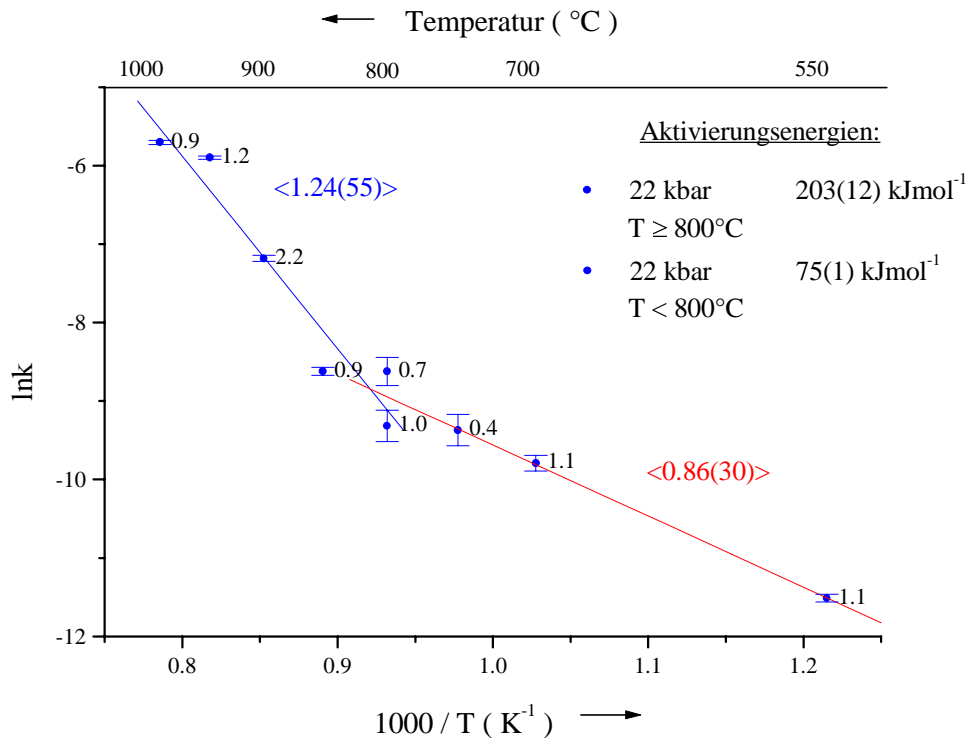


Abb. 49a: Arrhenius-Plot der Ratenkonstante k für 22 kbar. Die Zahlenwerte neben den Datenpunkten sind die jeweils ermittelten Wachstumsparameter n und deren Mittelwerte. Die Unsicherheiten von k sind Tabelle 12 entnommen.

Die nichtlineare Verteilung der Ratenkonstanten k bzw. die unterschiedlichen Aktivierungsenergien im Niedrig- und Hochtemperaturbereich verweist normalerweise auf einen sich mit der Temperatur ändernden Wachstumsmechanismus (s. Kap. 6.5). Die erhaltenen Wachstumskoeffizienten $n_1 = 0.86(30)$ für $T < 800^\circ\text{C}$ und $n_2 = 1.24(55)$ für $T \geq 800^\circ\text{C}$ können zwar numerisch nicht als signifikant unterschiedlich betrachtet werden, doch rechtfertigt Abb. 49a die Annahme, dass tatsächlich zwei verschiedene Prozesse das Transformationsverhalten bestimmten. Denkbar ist, dass für $T < 800^\circ\text{C}$ Diffusions- und bei $T \geq 800^\circ\text{C}$ Kornwachstums-Prozesse geschwindigkeitsbestimmend waren. Warum dieses Verhalten nur bei 22 kbar auftrat, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden.

Mit $75(1) \text{ kJmol}^{-1}$ wurde im übrigen die geringste Aktivierungsenergie für Transformationen aus “trockener” Coesit-Phase dieser Arbeit bestimmt worden.

8.5. Auswertung des Langzeitversuches bei 22 kbar und 550°C in Bonn

Ausgangssubstanzen waren sowohl reiner Coesit als auch ein Gemisch aus 50 Mol% Coesit und 50 Mol% Quarz. Beide Probenmaterialien wurden in Goldfolie eingepackt, um mögliche Reaktionen mit den umgebenden Einbauteilen (Pyrophyllit) zu vermeiden. Nach Erreichen der vorgesehenen Versuchsdauer wurden die Proben abgeschreckt, mittels winkeldispersiver Röntgendiffraktometrie vermessen und bezüglich der Quarz/Coesit- Mengenanteile analysiert. Das 50-50 Gemisch wurde für die ersten Versuche gewählt, um die Keimbildungsphase zu überspringen, da bei der geringen Temperatur von 550° eine sehr langsame Transformation anzunehmen war. Die Auswertung der Daten zeigte jedoch, dass diese Maßnahme überflüssig war, denn auch bei Einbringung des reinen Coesit-Edukts, erfolgte schon eine nachweisbare Transformation. In Tabelle 15 sind die Ergebnisse der Langzeitversuche aufgelistet. Aus den Daten konnte die in Abbildung 50 dargestellte $\xi(t)$ -Relation ermittelt werden. Es zeigte sich, dass die Transformation ab einem Umsatz von ca. 84 % nahezu zum Stillstand kam (gestrichelte rote Linie in Abb. 50). Der Fit der JMA-Gleichung wurde daher nur bis zu diesem Umsatz durchgeführt. Dieselbe Erfahrung wurde auch bei den Hamburger Experimenten gemacht und wird in der Diskussion aufgegriffen.

Für den Parameter n wurde, in Übereinstimmung mit den Werten aus den in-situ Beugungsexperimenten, ein Wert von $n = 1.06(1)$ mit einem bestimmenden Kornwachstum ermittelt.

Tab. 15: Ergebnisse der Transformationen bei 22 kbar und 550°C

Dauer [h]	Umsatzrate $\xi_{\text{Quarz}}(t)$	Coesit-Anteil des Eduktes in %	Verbrauchter Coesit-Anteil %
8	25	100	25
12	37.5	100	37.5
18	50	100	50
18	50	50	0
30	71	100	71
30	70	50	20
40	81	50	31
66	83.5	100	83.5
120	83.8	100	83.8

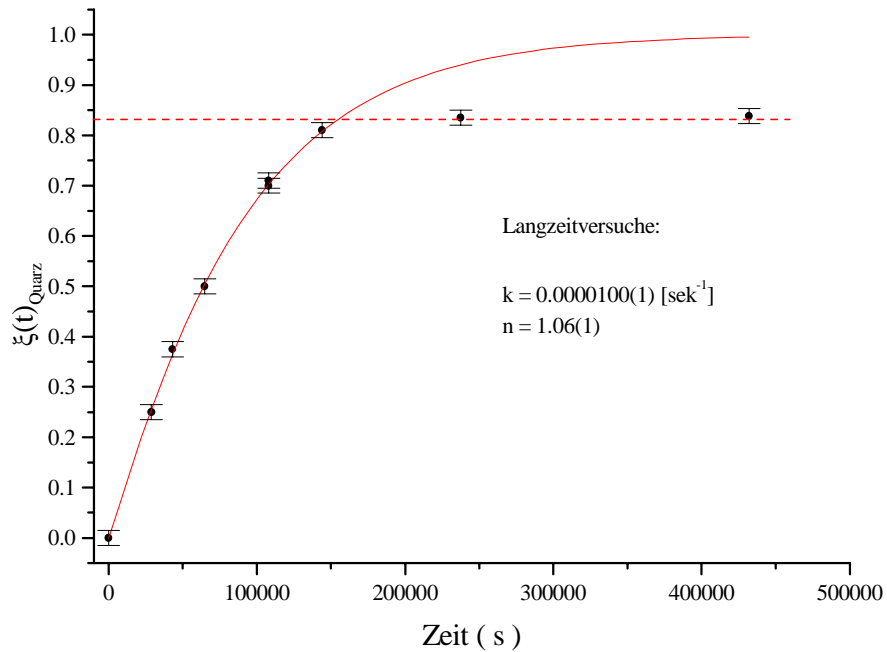


Abb. 50: Avrami-Diagramm des Langzeitversuches der Umwandlung Coesit → Quarz bei 22 kbar und 550°C. Die rote durchgezogene Linie ist der Fit der JMA an die Daten für $t < 15000$ [sek]. Die gestrichelte rote Linie markiert die Obergrenze der Umsatzrate dieser Versuchsreihen.

8.6. Transformationsexperimente unter Wasserpartialdrücken

In Tabelle 16 und 17 werden die Ergebnisse der Transformationsexperimente mit Coesit plus Glimmer oder $\text{Al}(\text{OH})_3$ aufgelistet.

Tab. 16: Rückumwandlungsexperimente; Edukt Coesit in Gegenwart von Glimmer

File	p [kbar]	T [°C]	Δt [sek] / Gesamtdauer [min]	Anzahl Spektren	maximaler Umsatz % $\xi(t)$ / nach Zeit [min]	n	k [sek ⁻¹]
Okt01/V8/Kin1	12	550	30 / 33	66	25 / 33	0.7(5)	0.00004(2)
Okt01/V9/Kin1	12	600	15 / 32	126	70 / 32	1.0(1)	0.00093(7)
Okt01/V7/Kin1	12	650	30 / 16	31	100 / 12	4.0(3)	0.0035(1)
Okt01/V10/Kin1	12	700	15 / 14	56	100 / 13	0.8(2)	0.0051(9)

Tab. 17: Rückumwandlungsversuche; Edukt: Coesit in Gegenwart von $\text{Al}(\text{OH})_3$

File	p [kbar]	T [°C]	Δt [sek] / Gesamtdauer [min]	Anzahl Spektren	maximaler Umsatz % $\xi(t)$ / nach Zeit [min]	n	k [sek ⁻¹]
Okt01/V5/Kin1	12	500	15 / 12	50	100 / 10	4.2(5)	0.00257(4)
Okt01V2/Kin1	12	700	20 / 12*	20	100 / 5	2.9(7)	0.0098(6)
Okt01/V3/Kin3	22	600	10 / <2	4	100 / <1	Bestimmung wegen hoher Umwandlungsrate nicht möglich	
Okt01/V1/Kin1	22	700	- / <1	-	100 / <1		

* Aufgrund hoher Totzeiten Diskrepanz zwischen Δt , Anzahl Spektren und Gesamtdauer (s. Kap. 7.2.4.1)

Die unerwarteten Ergebnisse der Umwandlungsversuche mit “trockenem” Coesit führten zu der Frage, ob Wasserspuren aus dem Hochdruckeinbau einen Einfluss auf die Transformation gehabt haben könnten. Bereits die Ausgangssubstanz zur Synthese des Coesits Aerosil® weist einen signifikanten Anteil von Wasser, bedingt durch die große Oberfläche der Chemikalie auf.

Daher wurden Untersuchungen mit einem FT-IR-Spektrometer IFS113v von BRUKER sowohl am Ausgangs-Coesits als auch an einigen prozessierten Hochdruckproben durchgeführt. 2-3 mg der festen Substanz wurden in einer Glove-Box mit 500 mg trockenem KBr in einem Mörser verrieben und zu Tabletten verpresst. Der aus Aerosil® synthetisierte Coesit und die Transformationsprodukte der Hochdruckversuche wiesen jedoch keinen Wassergehalt oberhalb der Nachweisgrenze des Gerätes (< 1 %) auf.

Um einen möglichen den Einfluss von Wasser auf die Transformationskinetik Coesit → Quarz gezielter zu untersuchen, wurden daher Experimente durchgeführt, bei denen bewusst Wasser in den Hochdruckeinbau zugeführt wurde.

8.6.1. Experimente bei Normaldruck

Wie bereits in Kap. 7.3.3 beschrieben, wandelte sich Coesit in Gegenwart von Wasserdampf bei 900°C und einer Versuchsdauer von 3 Stunden nicht in Quarz um.; mit winkeldispersiver Röntgendiffraktometrie konnten keine Quarzspuren nachgewiesen werden. Auch dieses Experiment bestätigte die Ergebnisse der wasserfreien, “trockenen” Versuche, dass Coesit bei zunehmender Unterschreitung der Phasengrenze keine Tendenz zeigt, zu transformieren.

8.6.2. Druckexperimente mit $Al(OH)_3$

Um in Hochdruckexperimenten ein H_2O -Reservoir bereitzustellen, wurde Gibbsit, $\gamma-Al(OH)_3$ zusammen mit der Coesit-Probe in Goldfolie (5 μm Dicke) eingekapselt. Die Einkapselung führte zwar zu Intensitätsverlusten und einem damit verbundenen deutlich schlechterem Peak / Untergrundverhältnis, beeinträchtigte jedoch nicht grundsätzlich die Auswertbarkeit. Beim Einbau wurden $Al(OH)_3$ und SiO_2 durch die "Sandwichbauweise" (s. Kap. 7.2.2) räumlich getrennt, so dass sie nicht miteinander reagieren konnten. Der Synchrotronstrahl wurde so fokussiert, dass nur die SiO_2 -Probe während des in-situ Experimentes getroffen wurde, um eine Überlappung von Reflexen beider Substanzen zu vermeiden. Mit Hilfe energiedispersiver in-situ Röntgenbeugung wurden dann Rückumwandlungsexperimente bei 12 kbar und 22 kbar durchgeführt. Ein Vergleich mit dem Entwässerungsdiagramm (Kap 7.2.2.1.) zeigt, dass Gibbsit theoretisch sein gesamtes Wasser bei den realisierten p-T-Bedingungen abgeben sollte. Die Ergebnisse der Auswertung der in-situ Experimente finden sich in Tabelle 17. Die 22 kbar-Daten konnten nur qualitativ ausgewertet werden, da die Umwandlung so schnell und vollständig verlief, dass eine zeitaufgelöste Verfolgung der Transformationen nicht mehr möglich war. Daher konnten nur die 12-kbar Daten quantitativ berücksichtigt werden. Obwohl nur 2 Datenpunkte zur Berechnung der Aktivierungsenergie herangezogen wurden, ist die Tendenz doch eindeutig. Selbst bei geringen (500°C und 700°C) Temperaturen erfolgt bereits die vollständige Umwandlung, die Ratenkonstanten liegen deutlich höher, d.h. die Transformationsgeschwindigkeiten sind höher und die Aktivierungsenergie ist deutlich geringer (ca. 40 $kJmol^{-1}$). Deutlich unterschiedlich im Vergleich mit den "trockenen", wasserfreien Transformationen, sind die ermittelten Wachstumsmechanismen (500°C: $n \approx 4$; 700°C: $n \approx 3$). Für die niedrigere Temperatur (500°C) wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmalig der Keimbildungsschritt, der ansonsten immer gegenüber dem Kornwachstum in den Hintergrund trat, bei gleichzeitigen vollständigen Umsatz der geschwindigkeitsbestimmende Mechanismus. Offensichtlich fördert die Gegenwart von Wasser die Keimbildung, wobei der nächste, folgende Schritt zum Kornwachstum und einer damit fortgesetzten Transformation noch nicht erfolgen konnte. Das Kornwachstum setzte erst bei höheren Temperaturen (700°C, $n \approx 3$) ein. Denkbar ist, dass der Transport von "Baumaterial", das notwendigerweise vom Coesit gestellt werden musste, bei niedrigeren Temperaturen gehindert ist und sich so nur relativ kleine, aber stabile Keime bilden konnten. Demgegenüber findet bei höheren Temperaturen ein ausreichender

Stofftransport statt, so dass sich aus den Keimen durch fortgesetzte Anlagerung von Teilchen große Korner bilden konnten.

Interessant ist die Tatsache, dass ein entsprechender Versuch in Bonn (12 kbar, 500°C, 15 Minuten Versuchsdauer) zu keiner nachweisbaren Transformation geführt hatte. Ein Erklärungsversuch, ist die unterschiedliche Temperaturgeschichte. Während in Hamburg die gewünschte Temperatur relativ schnell eingestellt werden konnte (maximal 2 Minuten), dauerte dieser Vorgang in Bonn erheblich länger (ca. 20 Minuten). In dieser Zeit hätte Wasser aus der γ -Al(OH)₃-Entwässerungsreaktion, trotz Goldfolie, den Reaktionsraum bereits verlassen können. Die Beobachtungen der Transformation des “trockenen” Coesit hatten aber bereits gezeigt, dass die Umwandlung in diesem p-T-Regime sehr zäh (bzw. gar nicht) ablief.

Die Transformation erfolgt in Gegenwart von Wasser deutlich schneller und vollständiger als bei den “wasserfreien” Versuchen. Bei 12 kbar und “trockenem” Coesit-Edukt lag die Aktivierungsenergie mit 540 kJmol⁻¹ ca. 13 mal höher als in Gegenwart von Wasser mit 40 kJmol⁻¹. In Abbildung 51 sind die Ergebnisse der Experimente mit und ohne Gibbsit für p = 12 kbar aufgezeigt.

Auch wenn die Datenlage im Vergleich zu den “trockenen” Versuchen ungünstiger ausfiel, bestätigte sich doch erneut der Trend, dass mit steigender Unterschreitung der Phasengrenze die Transformation langsamer ablief. Bei 22 kbar und 700°C war Coesit bereits nach 30 Sekunden vollständig in Quarz transformiert, während bei der gleichen Temperatur, aber einem Druck von 12 kbar die Umwandlung erst nach 15 Minuten abschloss.

8.6.3. Druckexperimente mit Glimmer

Neben Gibbsit γ -Al(OH)₃ wurde auch Glimmer als petrologisch-geologisch relevantes Mineral als “Wasserdonator” verwendet. Der eingesetzte Muskovit stammte von einem Einkristall mit der fast idealen theoretischen Zusammensetzung von KAl₂[(OH)₂AlSi₃O₁₀]. Die Hochdruckexperimente wurden wie für Gibbsit energiedispersiv bei 12 kbar durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 16 aufgelistet sind. Die Resultate ergeben kein einheitliches Bild. Auf der einen Seite zeigte sich, dass die Transformation bereits bei niedrigen Temperaturen und kurzen Versuchszeiten

abließ, andererseits ist der Verlauf der Ratenkonstanten im Arrhenius-Plot nicht linear; der Wachstumsparameter n zeigt bei 650°C mit $n = 4$ eine deutliche Abweichung gegenüber dem sonst vorherrschenden Kornwachstum mit einer Keimbildung zwischen den Flächen von Coesitkristallen. Eine Erklärung für den *gekrümmten* Verlauf der Aktivierungsenergie ist die sich ändernde Wasserfugazität des Glimmers bei steigender Temperatur, da Glimmer, wie ein Vergleich mit dem Entwässerungsdiagramm (Kap. 7.2.2.) zeigt, lediglich den Wasserpartialdruck ändert. Das bedeutet, dass man nicht mehr von $p_{\text{total}} = p_{\text{H}_2\text{O}}$ d.h. einer gesättigten Wasserphase ausgehen kann. Leider ist dieser Wasserpartialdruck unbekannt. Wegen der sich erhöhenden Wasserfugazität wurden aus jeweils zwei folgenden Datenpunkten temperaturabhängig die Aktivierungsenergien berechnet.

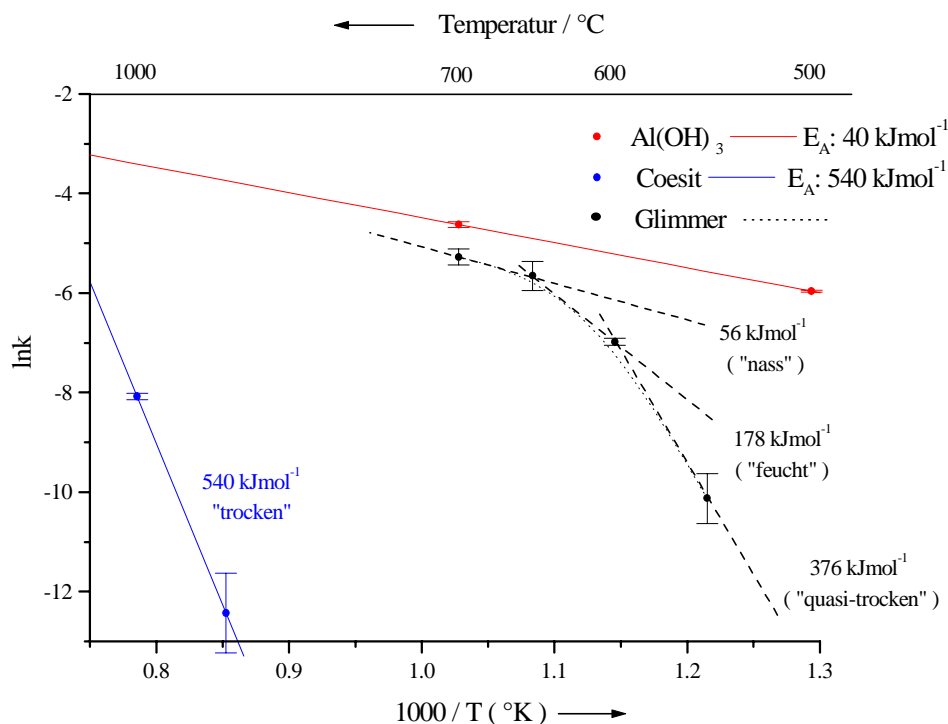


Abb. 51: Arrhenius-Plot der Ratenkonstanten der Transformationen für Experimente mit und ohne *Wasserspendern*. Alle Versuche fanden bei 12 kbar statt. Die Unsicherheiten der Ratenkonstanten sind den Tabellen 13, 16 und 17 entnommen. Die gestrichelten schwarzen Linien und die angeführten Zahlenwerte deuten die sich, bei Anwesenheit von Glimmer, ändernden Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Wasserfugazität an.

In Abbildung 51 ist das Ergebnis des Umwandlungsexperiment von Coesit in Gegenwart von Glimmer in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen. Man erkennt immerhin qualitativ, dass die steigende Wasserfugazität bei steigenden Temperaturen zu fallenden Aktivierungsenergien führt, die sich der bei den aus “Gibbsit”-Versuchen ermittelten annähern. Die sich während der Experimente ändernden Aktivierungsenergien in den Temperaturfenstern (500°C-600°C, 600°C-650°C und 650°C-700°C) werden in Abbildung 51 als gestrichelte schwarze Linien angedeutet. Der Verlauf der Datenpunkte bei Anwesenheit von Muskovit legt den Schluss nahe, dass, in Übereinstimmung mit dem Glimmer-Entwässerungsdiagramm, Muskovit und γ -Al(OH)₃ ab ca. 900°C zu den gleichen Aktivierungsenergien führen (56 kJmol⁻¹_{Glimmer} zu 40 kJmol⁻¹_{Gibbsit}). Gleichzeitig nähert sich auch die “quasi-trockene” Aktivierungsenergie derjenigen, der aus “trockenen” (kein Einsatz von Wasserdonatoren) Versuchen bestimmten, an (376 kJmol⁻¹_{Glimmer} zu 540 kJmol⁻¹_{“trocken”}).

8.6.4. Einfluss der Pyrophyllit-Einbauteile auf die Umwandlung Coesit → Quarz

Da für die Versuche neben Bornitrid und “gebranntem” Pyrophyllit auch weiches, unbehandeltes Pyrophyllit als Material für die Einbauteile verwendet wurden, musste auch der mögliche Einfluss des “pyrophyllitischen” Wassers auf die Umwandlung Coesit → Quarz untersucht werden. Wie man aus dem Phasendiagramm von Pyrophyllit (Kap. 7.2.2.3) erkennen kann, liegt der p-T-Entwässerungsbereich im p-T-Feld der Untersuchungen dieser Arbeit. Eine sorgfältige Analyse der Daten, insbesondere der Vergleich zwischen Experimenten mit Pyrophyllit- und Bornitrid-einbauteilen ergab jedoch, dass die Transformation unverändert schnell oder langsam ablief. Wasser aus dem Pyrophyllit der Einbauteile scheint demnach keine Rolle für die Experimente Coesit → Quarz gespielt zu haben, zumal solches Wasser direkt aus dem Druckeinsatz ausdiffundieren konnte.

8.7. Auswertung mit Hilfe von Schnitten parallel zur Phasengrenze

Während die bisherige Auswertung isobar, d.h. für Schnitte bei konstantem Drücken verlief, sollte eine weitere Analyse der “Trockenversuche” zur Klärung des unerwarteten Druckeinflusses auf

die Kinetik der Umwandlung Coesit → Quarz erfolgen. Dazu wurden Schnitte parallel zur Phasengrenze gewählt, um thermodynamisch quasi-konstante ΔG -Werte annehmen zu können. Dies bedeutet, dass sowohl die Temperatur als auch der Druck gleichzeitig in die Abschätzungen der Aktivierungsenergien eingingen. Die Schnitte wurde so gewählt, dass auf denselben möglichst viele gemessene Datenpunkte (vgl. Tab. 13) lagen. Da für niedrige Temperaturen keine aus Experimenten ermittelten k-Werte vorlagen, wurden sie anhand der berechneten druckabhängigen Aktivierungsenergien (vgl. Abb. 49) linear extrapoliert. Abbildung 52 zeigt die p-T-Regime einer Auswahl von Experimenten innerhalb des SiO_2 -Phasendiagramms und die ermittelten experimentellen und extrapolierten k-Werte, aus denen die Abschätzung der Aktivierungsenergien, wie in Abbildung 53 gezeigt, erfolgte.

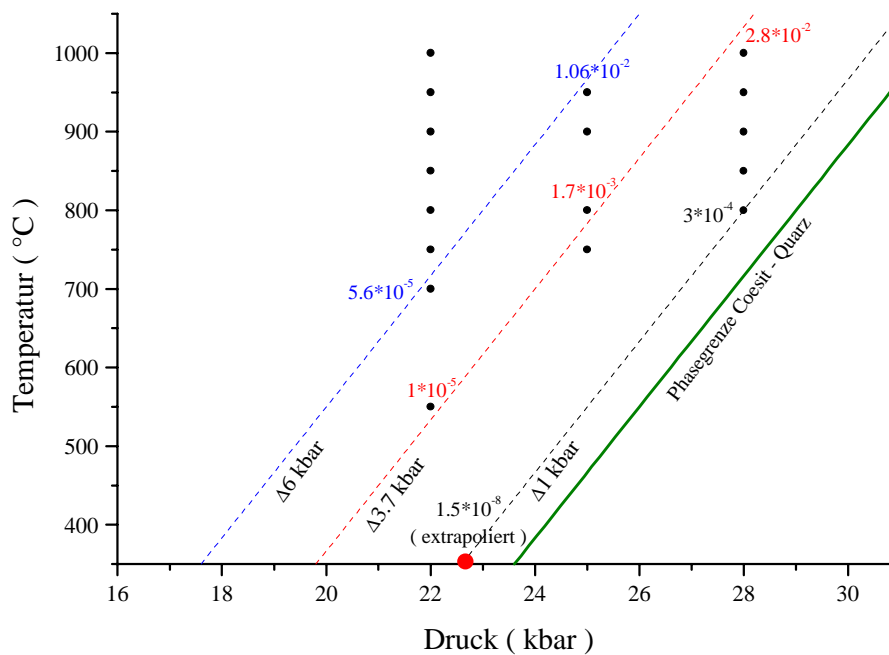


Abb. 52: Schnitte parallel zur Phasengrenze (grün) Coesit-Quarz. Die schwarzen Punkte zeigen die Versuchsbedingungen, der isobaren Experimente. Die angegebenen farbigen Zahlenwerte sind die jeweiligen Ratenkonstanten k.

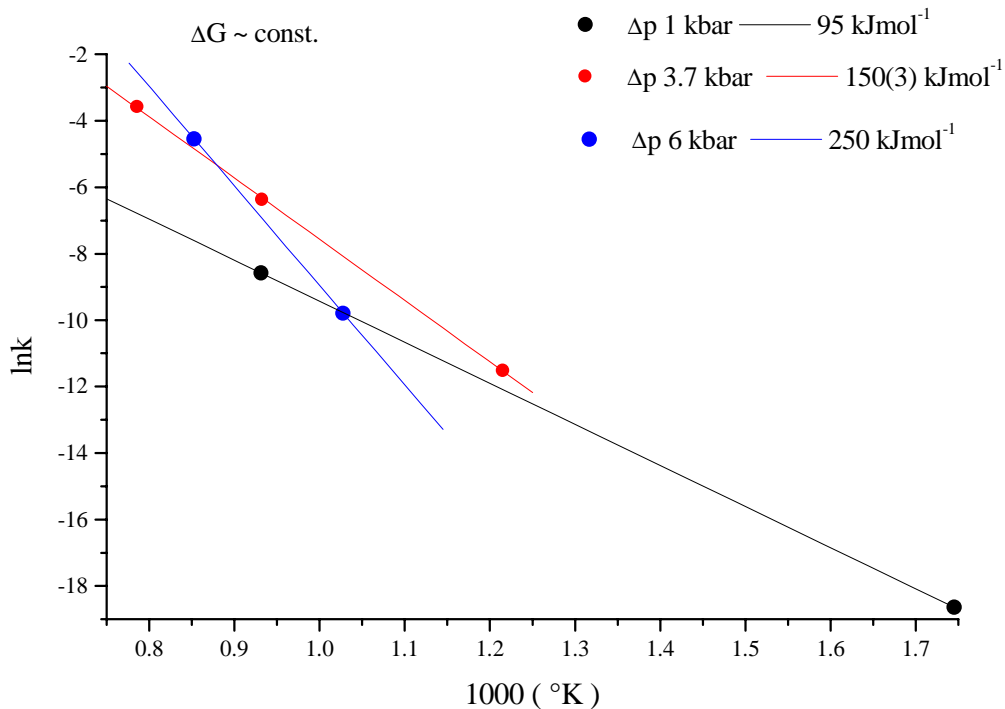


Abb. 53: Arrheniusplot der k-Werte für p-T-Bedingungen parallel zur Phasengrenze Coesit/Quarz.

Trotz der geringen Datenmenge bestätigt sich wieder der Trend, dass die Aktivierungsenergie E_A mit wachsender Unterschreitung der Phasengrenze deutlich ansteigt.

8.8. Darstellung der Umwandlung Coesit \leftrightarrow Quarz in einem ttt-Diagramm

Die ausgeprägte Druckabhängigkeit der Transformationskinetik wird noch deutlicher, wenn man die für die verschiedenen Drücke ermittelten Daten in einem ttt- (time-temperature-transformation) Diagramm abträgt. Dabei wird für einen konstanten Druck p die inverse Temperatur $1/T$ gegen die für eine bestimmte Umsatzrate $\xi(t)$ benötigte Zeit t abgetragen. Üblicherweise wird dazu eine Umsatzrate $\xi(t)$ von 50% gewählt. Abbildung 54 zeigt schematisch das ttt-Diagramm für die Coesit-Quarz Umwandlung.

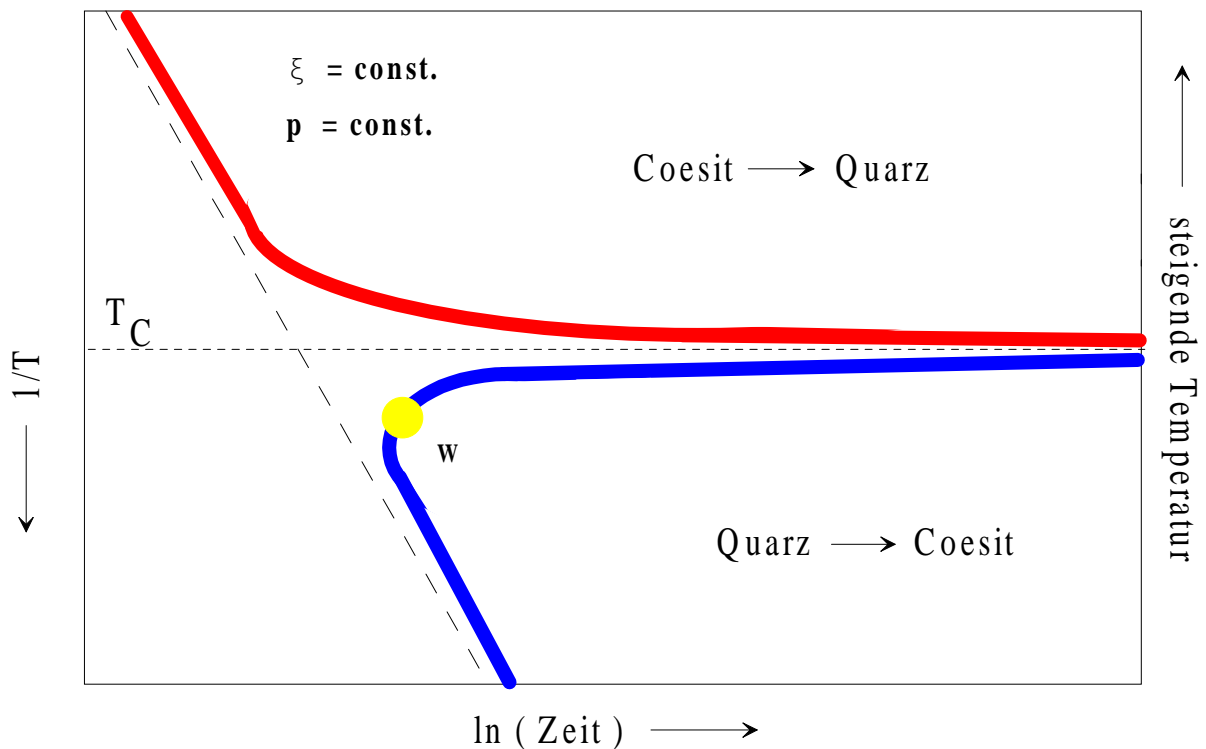


Abb.54: time-temperature-transformation (ttt)-Diagramm für die Coesit \leftrightarrow Quarz Transformation bei konstantem Druck p und konstanter Umsatzrate ξ . T_C : Gleichgewichtstemperatur für $p = \text{const.}$ W: Wendepunkt.

Bei einer infinitesimalen Über- oder Unterschreitung der Gleichgewichtsphasengrenze benötigt die Transformation aufgrund der Notwendigkeit der Bildung von Keimen überkritischer Größe praktisch unendlich lange Zeit. Je weiter man sich nun vom thermodynamischen Gleichgewicht entfernt, desto schneller läuft die Transformation (theoretisch) ab. Nach der Keimbildungsphase ist zu unterscheiden, welche Transformationsrichtung betrachtet wird. Im Falle, dass Quarz die Ausgangsphase ist, verläuft die Transformation bei konstantem Druck und fallender Temperatur gemäß der unteren blauen Kurve in Abb. 54.: sehr langsam bei geringer Unterschreitung, schneller werdend bis zu einem bestimmten Punkt W (Wendepunkt), bei dem die größte Geschwindigkeit erreicht wird, um daraufhin wieder langsamer zu werden und endlich ganz zu stoppen. Ursache ist der zunehmend geringerwerdende Einfluss der Temperatur T . Für die Reaktion Quarz-Coesit liegt diese Temperatur bei ca. 350°C . Unterhalb dieses Wertes findet keine Transformation mehr statt.

Für den zweiten Fall, dass Coesit das Ausgangsprodukt ist, gilt der Verlauf der obere roten Kurve in Abb. 54. Da nur durch steigende Temperaturen die Phasengrenze in Richtung Quarz

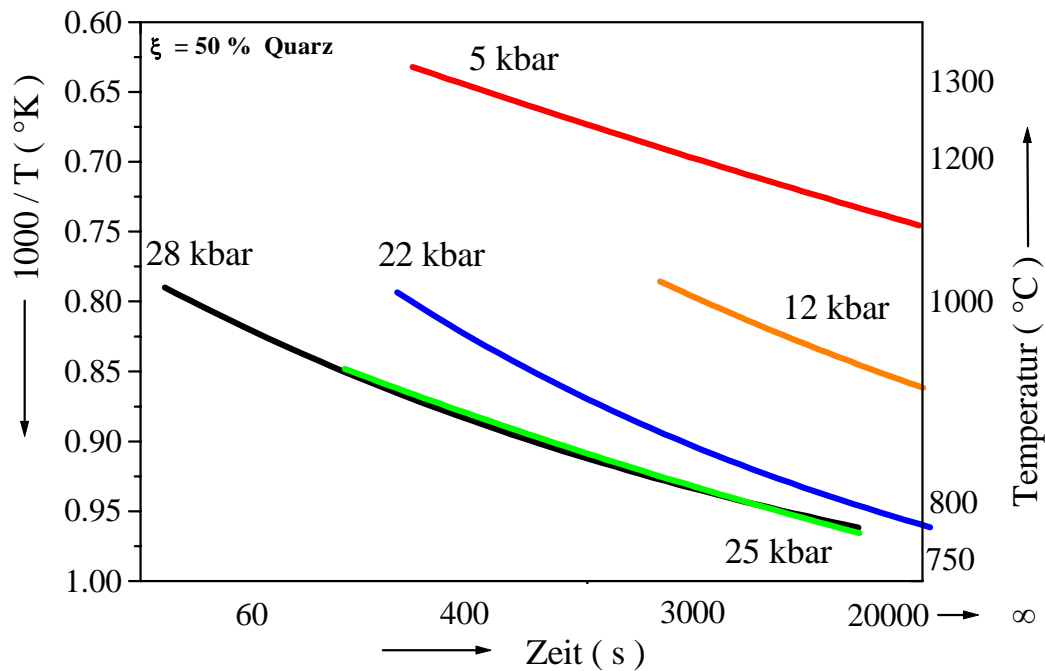


Abb. 55: ttt-Verläufe für die 5 untersuchten Drücke. Die Umsatzraten ξ betragen jeweils 50% Quarz. Die Kurven für 28 kbar (schwarz) und 25 kbar (grün) fallen aufeinander.

verlassen werden kann, steigt auch die zu Verfügung stehende Energie und somit die Geschwindigkeit der Transformation, so dass diese umso schneller abläuft, je höher die Temperatur ist.

Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Daten ergaben sich die in Abbildung 55 gezeigten ttt-Verläufe für die 5 untersuchten Drücke. Man erkennt, dass bei gegebener Temperatur und gleichzeitiger geringer Unterschreitung der Phasengrenze Coesit-Quarz die Zeit um 50% Quarz zu bilden, wesentlich kürzer ist, als bei zunehmend weiterer Druckunterschreitung der Phasengrenze. Die Kinetik der Umwandlung der 25 und 28 kbar-Serien ist gleich ($E_{A\ 28\ \text{kbar}}: 277(25)\ \text{kJmol}^{-1}$; $E_{A\ 25\ \text{kbar}}: 285(16)\ \text{kJmol}^{-1}$; im ttt-Diagramm fallen die beiden Kurven daher aufeinander).

8.9. Wiederholtes Über- und Unterschreiten der Phasengrenze

In einem zusätzlichen Experiment wurde auch ein Zyklus Coesit → Quarz → Coesit → Quarz, wie in Kap. 7.2.5 beschrieben, untersucht. Aus diesem Experiment stammen die in Tabelle 18 aufgelisteten Daten von $\xi(t)$, k und n.

Es zeigte sich, dass alle drei Transformationen schnell und reversibel erfolgten. Dass die abschließende Coesit → Quarz-Umwandlung bei 22 kbar wesentlich schneller ablief, als bei den zuvor bei 22 kbar durchgeführten Messungen (vgl. Tab. 13, Abb.49), ist der großen Menge von Restquarz zuzuschreiben, der bei der vorausgehenden (Quarz → Coesit) Umwandlung nicht vollständig verbraucht worden war, so dass die Keimbildung entfiel und nur noch das Wachstum eine Rolle spielte.

Tab. 18: Ergebnisse des Zyklusversuches

p [kbar] / T [°C]	Transformation	maximaler Um- satz % $\xi(t)$	n	k [sek ⁻¹]
28 / 950	Coesit → Quarz	100	1.6(2)	0.0172(1)
42 / 950	Quarz → Coesit	50	1.3(1)	0.00051(2)
≈ 22 / 900	Coesit → Quarz	100	zu schnell für Kinetikerfassung, aufgrund (vermutlich) bereits vorhandener Keimkristalle	

Die Ratenkonstante $k = 0.00051(2)$ für die Umwandlung Quarz → Coesit zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit derjenigen von Zinn et. al. (43 kbar / 900°C: $k = 0.00053$) [Zinn, 1997].

8.10. Transformationsexperimente in das α -Quarz und β -Quarz Feld

Wegen der hohen Temperaturen, die für Umwandlungen bei niedrigeren Drücken benötigt wurden, fanden nicht nur Transformationen im Bereich des α -Quarzes sondern auch in dem des β -Quarz, nämlich die bei 5 und 12 kbar sowie die bei 22 kbar und 950 / 1000°C, statt. Die Auswertung der 22 kbar-Daten ergab allerdings keinen signifikanten Unterschied zwischen den Umwandlungen Coesit \rightarrow α - und Coesit \rightarrow β -Quarz. Der Wachstumsparameter lag bei allen Versuch im Bereich von 1. Da die Transformation $\beta \rightarrow \alpha$ displaziv, reversibel und sehr schnell ist, überraschte dieses Ergebnis daher nicht, zumal die Transformation keine Lösung und Neubildung von Si-O Bindungen benötigt.

9. TEM-Untersuchungen

Um das überraschende Ergebnis der Transformation von Coesit und Quarz in Abhängigkeit von der Druckunterschreitung der Phasengrenze weiter zu erklären, wurde ein Teil der Proben mit Hilfe des TEM (Transmissions-Elektronen-Mikroskop) analysiert. Damit sollte neben Mikrogefügeuntersuchungen auch ein möglicherweise gesetzmäßiges Wachstum von Quarzes auf Coesit, wie es für die umgekehrte Richtung der Umwandlung (Coesit auf Quarz) bekannt ist (Zinn, 1996), geklärt werden.

Die Untersuchungen wurden mit einem Philips CM 200 Elektronen-Mikroskop am GFZ in Potsdam durchgeführt. Die Betriebsdaten waren eine Beschleunigungsspannung von 200 kV und Ströme von 120-130 mA. Die TEM-Aufnahmen wurden bis zu einer optischen Vergrößerung von 500000 durchgeführt; d.h. Details konnten bis ca 10 nm Objektgröße aufgelöst werden.

9.1. Transformationsbedingte Mikrogefüge

Die TEM-Aufnahmen im Zusammenspiel mit der in-situ Röntgenbeugungsmethode XRD und der Wachstumstheorie von Kristallen haben gezeigt, dass die Transformation Coesit → Quarz in mehrere Phasen unterteilt werden kann:

- Zuerst mussten sich notwendigerweise Quarzkeime bilden. (Diese Keime sind weder mit dem TEM noch mit XRD nachweisbar.) Aus diesen Quarzkeimen überkritischer Größe wuchsen zu Lasten der alten Coesit-Mutterphase eine hohe Anzahl von Quarzkörnern (Quarz 1. Generation). Diese Quarze der 1. Generation waren durch eine hohe Quantität (im Verhältnis zu den Coesitkörnern), sehr kleinen Dimensionen ($\varnothing < 500 \text{ nm}$) und durch sehr hohe Versetzungsdichten charakterisiert. Die Versetzungsdichten sind allgemein ein Maß für den Gleichgewichtszustand bzw. in diesem Falle ein Maß für den Ungleichgewichtszustand des Quarzes.

Abbildung 56 zeigt die TEM-Aufnahme eines typischen Mikrogefüges der Coesit → Quarz-Umwandlung mit Quarzkörnern der 1. Generation in Koexistenz mit einem großen Coesitkorn.

- Sobald sich Coesit vollständig umgewandelt hatte, setzte ein Ausheilungsprozess der vielen Quarzkristallite ein. Einzelne Quarzkörner wuchsen nun auf Kosten von den sie umgebenden Quarzkörnern (Quarz 2. Generation), so dass sich Quarz-Gleichgewichtsmikrostrukturen ausbilden konnten. Die wenigen Quarzkristalle der 2. Generation zeichneten sich durch ihre großen Kantenlängen ($> 2 \mu\text{m}$) und durch ihre geringen Versetzungen innerhalb der Quarzkristalle aus. Die Mikrogefüge waren im Gleichgewicht.

Abbildung 57 zeigt die TEM-Aufnahme eines typischen Mikrogefüges des Coesit \rightarrow Quarz-Transformation mit Quarzkörnern der 2. Generation. Idealerweise würde der Gleichgewichtswinkel der aneinandergrenzenden 3 Quarze 120° betragen.



Abb. 56: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme. Der dunkel erscheinende Coesit im Zentrum ist von zahlreichen, hellen Quarzkristalliten umgeben. Die Fläche des Coesit-Kristalls beträgt ca. $1 \mu\text{m} \times \mu\text{m}$. Die Flächen der Quarzkristallite sind maximal $500 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$. Die Versuchsbedingungen der Coesit \rightarrow Quarz-Synthese betragen 22 kbar, 900°C , bei 20 Minuten Versuchsdauer (vgl. Tab. 13). Der Coesit wurde mit Hilfe von Elektronenbeugung identifiziert.

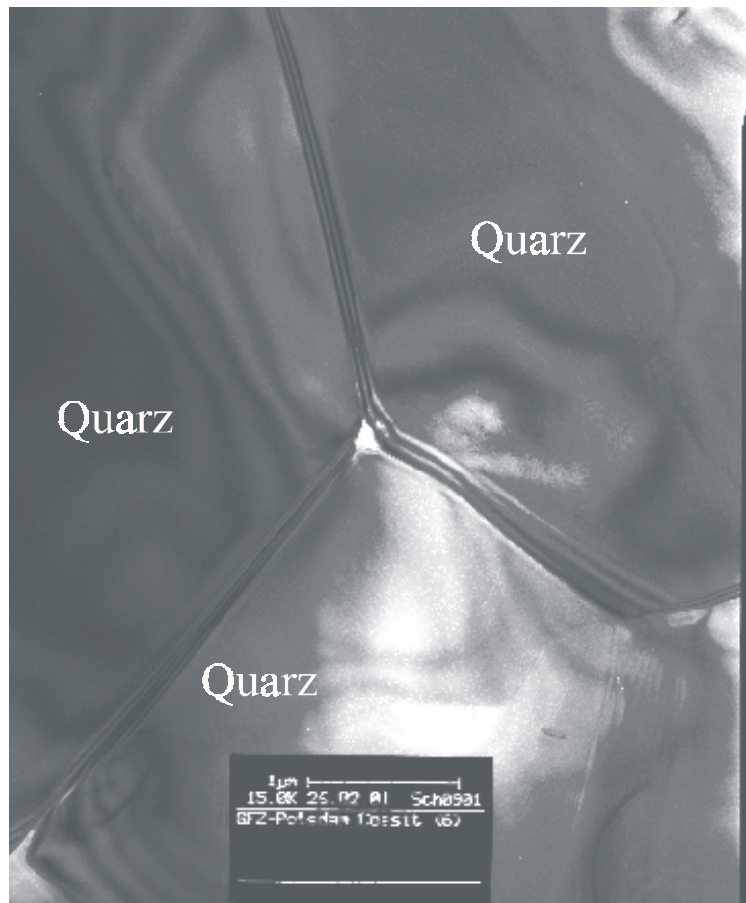


Abb. 57: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme. Gleichgewichts-Quarzmikrogefüge. Die Quarzkornkantenlängen sind $> 2 \mu\text{m}$. Die Versuchsbedingungen der Coesit \rightarrow Quarz-Umwandlung betragen 28 kbar, $950 \text{ }^\circ\text{C}$, bei 6 Minuten Versuchsdauer (vgl. Tab. 13).

9.2. Gesetzmäßiges Wachstum von Quarz auf Coesit

Um ein mögliches orientiertes Wachstum von Quarz auf Coesit zu klären, wurden Elektronenbeugungsbilder von angrenzenden Coesit- und Quarzkristallen gemacht. Während bei der Transformation Quarz \rightarrow Coesit ein gesetzmäßiges Wachstum der Richtung $[130]$ des Coesit parallel zu $[10\bar{1}1]$ des Quarz beobachtet wurde [Zinn, 1996], konnte in dieser Arbeit aber keine besondere Orientierung der gewachsenen Quarze 1. Generation auf der alten Coesit-Mutterphase festgestellt werden.

9.3. Übertragbarkeit des Laborexperiments auf die Natur

Bereits Mosenfelder und Bohlen stellen in ihrer Arbeit [Mosenfelder, 1997] durch Auswertung ihrer Experimente mit dem TEM fest, dass sich im Labormaßstab ähnliche bis gleiche Mikrogefüge ausbilden wie sie in der Natur gefunden wurden [Chopin, 1984]. Im Rahmen dieser Arbeit konnten zwar keine eindeutigen Beweise für die Übertragbarkeit gefunden werden, doch zeigen die TEM-Aufnahmen, dass sich ähnliche Gefüge ausbilden. Beispiele dafür sind Abbildungen 58 und 59 gezeigt. In ersterer, polarisationsmikroskopischen Aufnahme, erkennt man ein palisadenförmiges Wachstum des Quarz um einen koexistierenden Coesit in einem Gestein des Dora-Maira-Massivs. Im zweiten Bild, das eine TEM-Aufnahme eines Versuches der Coesit → Quarz-Umwandlung bei 22 kbar und 900°C zeigt, wächst, ebenfalls palisadenartig, ein Quarz.

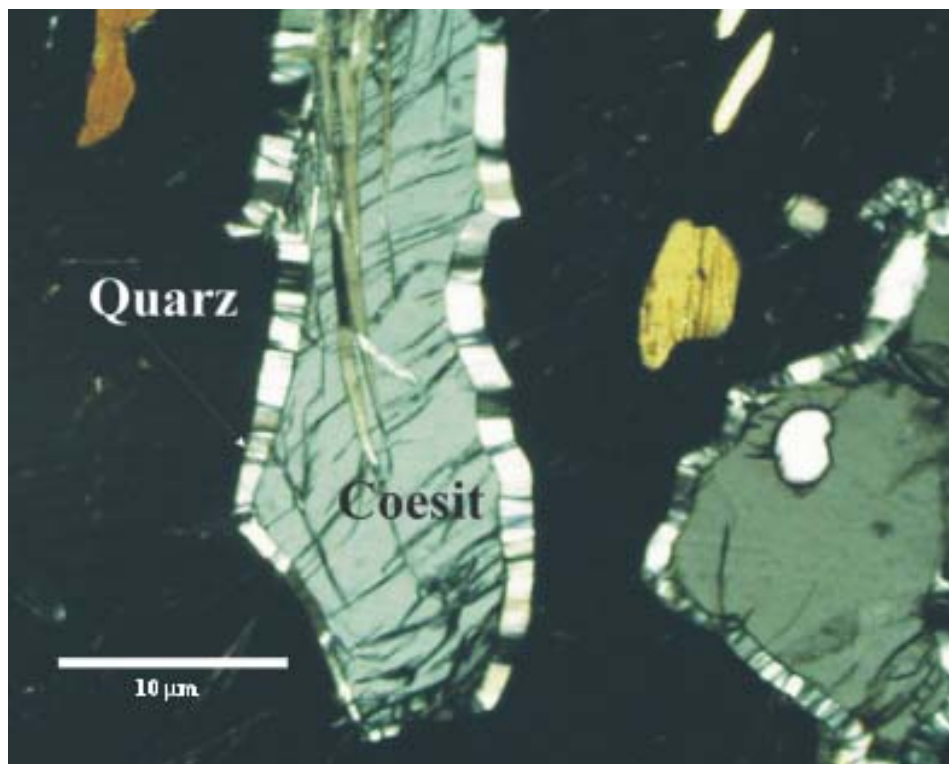


Abb. 58: Polarisationsmikroskopische Aufnahme eines Pyrop -Quarzit von Dora Maira unter gekreuzten Nicols. Der Coesit, der durch Risse aufgrund der Volumenausdehnung gestört ist, ist von palisadenartig gewachsenem Quarz umgeben, Die dunkel erscheinende Matrix ist der kubische Pyrop. Die farbigen Minerale sind Orthopyroxene. Die Metamorphose-Bedingungen des Gesteins lagen bei $p \geq 28$ kbar und $T = 700^\circ\text{C}$, d.h. die maximale Vesenkungstiefe lag bei ca. 90 km. [Chopin, 1984, 1991].

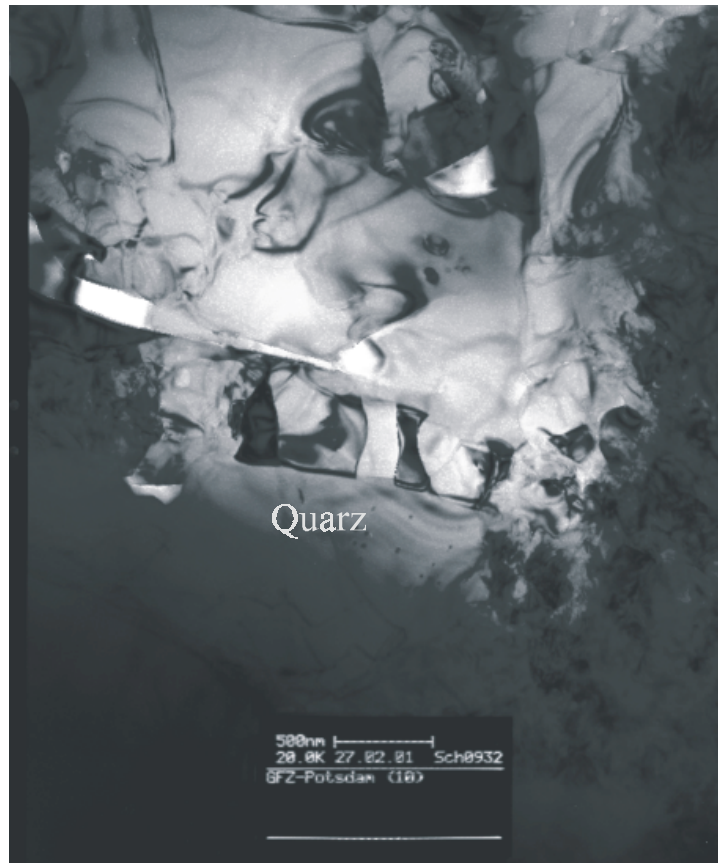


Abb. 59: Dunkelfeld-TEM-Aufnahme. Im Zentrum ist deutlich das palisadenartige Wachstum von Quarz zu erkennen. Wahrscheinlich ist, dass der Quarz ungestört in einem Zwickelraum wachsen konnte. Unterhalb der Palisade ist ein großer Kristall von Quarz zu sehen. Die *wellen-* und *schlierenartigen* Strukturen dieser Quarze deuten auf eine starke Störung des Kristalls hin. Das heißt, dass das Gefüge den Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht hat. Die Versuchsbedingungen bei der Synthese betragen 22 kbar, 900 °C bei 20 Minuten Versuchsdauer.

10. Diskussion

Für die rekonstruktive Coesit → Quarz Transformation wurde erwartet, dass bei isothermer Unterschreitung der Phasengrenze die Geschwindigkeit der Umwandlung mit zunehmendem Δp zunimmt, da Quarz die thermodynamisch stabile Phase ist. Dementsprechend hätte ein Wachstum des Quarzes bei geringer Unterschreitung der Phasengrenze kaum oder in sehr verzögertem Maße stattfinden sollen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben jedoch gezeigt, dass bei zunehmender Druckunterschreitung der Phasengrenze die Geschwindigkeit der Transformation Coesit → Quarz immer langsamer und die Umwandlung immer unvollständiger ablief. Abbildung 60 zeigt ein Schema der ermittelten Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom Druck der Umwandlung Coesit → Quarz:

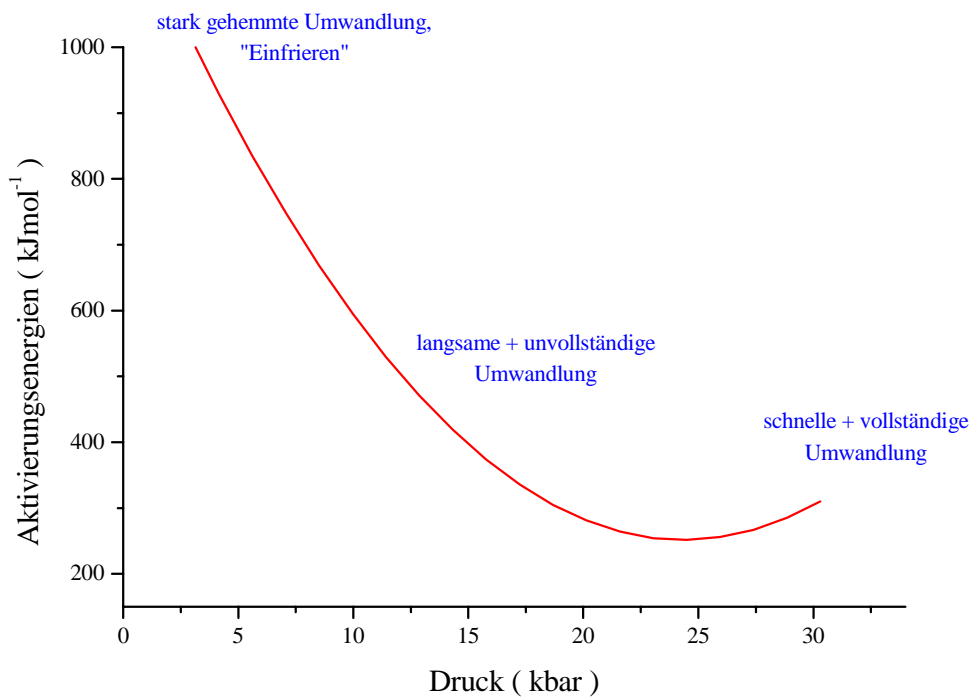


Abb. 60: Schema der druckabhängigen Aktivierungsenergien

Dieses unerwartete Verhalten wurde auch nicht durch das "normale" thermische Verhalten kompensiert, bei steigenden Temperaturen schnellere und vollständigere Umwandlungen zu erzielen.

Bei hohen Druckunterschreitungen transformierte Coesit, trotz hoher zugeführter thermischer Energie, wenig bis gar nicht, sondern koexistierte metastabil neben Quarz bzw. blieb ohne Umwandlung erhalten.

Die beiden unterschiedlichen ermittelten Aktivierungsenergien bei der 22 kbar Serie ($203(12) \text{ kJmol}^{-1} T \geq 800^\circ\text{C}$ und $75(1) \text{ kJmol}^{-1} T < 800^\circ\text{C}$) deuten auf eine Änderung des Bildungsmechanismus hin, obwohl bei der Auswertung der Daten für beide Temperaturregime der Avramiexponent $n \approx 1$ war. Eine mögliche Erklärung ist ein größer werdender Einfluss der Keimbildung ($n = 4$) bei niedrigen Temperaturen, der allerdings durch Überlagerung weiterer gleichrangiger Mechanismen nicht diskriminiert werden konnte und ein Wert $n = 1$ vortäuschte.

Warum verhält sich die Kinetik der Coesit → Quarz Transformation so eigenartig bzw. welcher Mechanismus ist so stark druckabhängig, dass er bei hohen Drücken die Coesit → Quarz Umwandlung zulässt und bei niedrigen Drücken versagt ?

Mosenfelder und Bohlen führten bereits 1997 Untersuchungen zur Ermittlung der Kinetik der Coesit → Quarz Transformation mit Hilfe von Abschreckversuchen in einer Piston-Zylinder Apparatur mit anschließender optischer Auswertung der Umwandlungsprodukte durch [Mosenfelder, 1997].

Die Autoren leiteten aus ihren Untersuchungen einen mehrstufigen Transformationsmechanismus ab: 1. Quarzkeimbildung, 2. Kornwachstum und 3. Ausheilen der Quarzkristalle.

Diese Schritte konnten im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden.

Abbildung 61 illustriert den Vergleich der Arbeit von Mosenfelder und Bohlen mit den Ergebnissen dieser Arbeit in einem ttt-Diagramm.

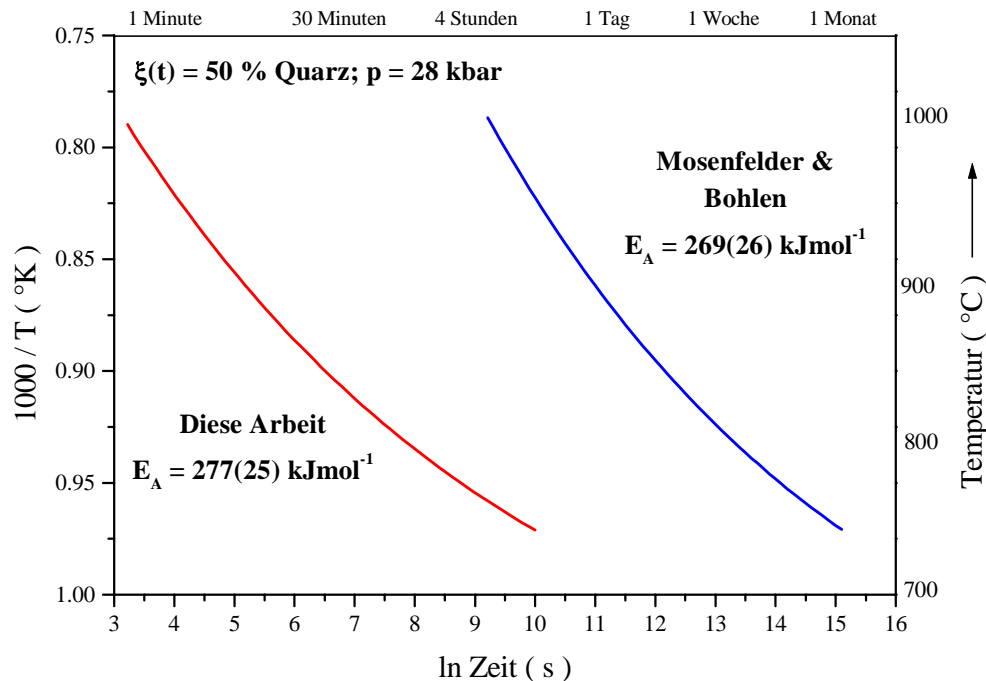


Abb. 61: Vergleich der in dieser Arbeit ermittelten Aktivierungsenergie und der von Mosenfelder & Bohlen sowie die Darstellung der Dauer für 50%ige Quarzbildung bei 28 kbar in einem ttt-Diagramm.

Neben ähnlichen Umsatzraten $\xi(t)$, ermittelten die Autoren eine Aktivierungsenergie (p : 25 - 28 kbar; T : 700 -1000°C) von $E_A = 269(26)\text{kJmol}^{-1}$, die mit denen für die gleichen Druckbereiche dieser Arbeit ermittelten $E_A = 277(25) - 285(16) \text{kJmol}^{-1}$ vergleichbar ist.

Allerdings unterscheiden sich die erzielten Ratenkonstanten k erheblich. Während in dieser Arbeit k -Werte im Bereich von $10^{-3} - 10^{-6} \text{sek}^{-1}$ gewonnen wurden, erreichten Mosenfelder und Bohlen um ca. den Faktor 6 kleinere Werte. Dies führte zu erheblichen Unterschieden für die Dauer der Umwandlung (bei 750°C und 28 kbar: ca. 4 Stunden diese Arbeit, ca. 1 Monat M & B).

Das Einfrieren der Transformation, wie es bei den Beugungsversuchen unter in-situ-Bedingungen beobachtet wurde, konnte von Mosenfelder und Bohlen nicht erkannt werden. Sie gingen davon aus, dass die Umwandlung, nachdem der erste Keimbildungsschritt überwunden war, möglicherweise langsam, aber stetig weiter fortschreiten würde.

Bei der Untersuchung der Wachstumsrate von α -Quarz aus einer amorphen Phase (Spektrosil®, die gleiche Substanz wurde in dieser Arbeit zur Coesit-Synthese verwendet) konnten Aziz et. al. [Aziz, 1997] eine Zunahme der Wachstumsrate von α -Quarz von 5 bis ca. 30 kbar Druck feststellen, während bei $p > 30$ kbar die Wachstumsrate wieder abnahm. Die Temperatur der Umwandlung amorphes $\text{SiO}_2 \rightarrow \alpha(\beta)$ -Quarz betrug $T > 800^\circ\text{C}$. Die von den Autoren ermittelten Aktivierungsenergien (210 - 280 kJmol^{-1}) und die Erkenntnis, dass die Umwandlung mit steigenden Drücken vollständiger abläuft, deckt sich mit den Ergebnissen dieser Arbeit.

Aziz et al. schlagen als Ursache einen “Migrations”-Mechanismus von “alternierenden tief- und hochkoordinierten” Zuständen vor, bei dem Bindungen gelöst und neu geknüpft werden müssen. Abbildung. 62 zeigt den von den Autoren vorgeschlagenen Mechanismus:

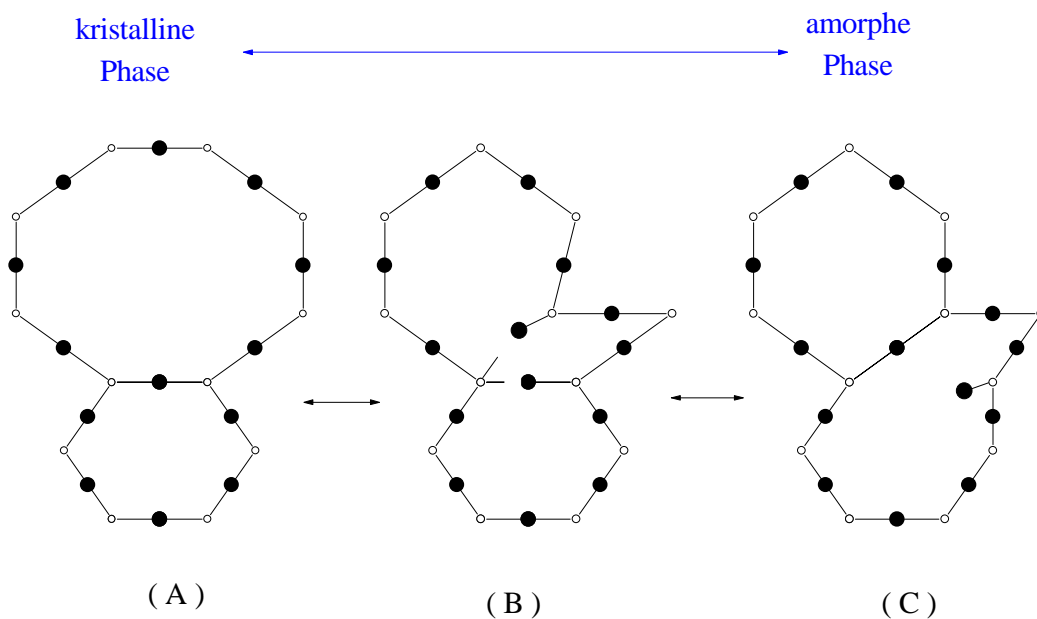


Abb. 62: Darstellung eines möglichen “Migrations-Mechanismus” der Umwandlung α -SiO₂ \leftrightarrow amorphes SiO₂ nach Aziz et al. [Aziz, 1997]. Die kleinen Kreise sind Si, die großen Punkte O. Jedes Si ist tetraedrisch von O koordiniert. Während die Tetraeder größtenteils unverändert bleiben, ändert sich die Ring-Geometrie von (A) nach (C) (und umgekehrt), so dass es zu günstigeren, energetischen Bedingungen für das Wachstum von Kristallen unter höheren Drücken kommt.

Obwohl die Ergebnisse dieser beiden experimentellen Arbeiten mit denen dieser Arbeit praktisch identisch sind, bieten sie noch keine Lösung zu der Frage, warum die Kinetik der Umwandlung Coesit \rightarrow Quarz so stark von der Druckunterschreitung der Phasengrenze Coesit/Quarz abhängig ist.

Neben diesen Arbeiten sollen daher nun auch Simulationen zu SiO_2 -Umwandlungen und experimentelle Untersuchungen zur Amorphisierung von SiO_2 betrachtet werden:

Binggeli et al. [Bangale, 1994] und Dean [Dean, 1999] untersuchten theoretisch die simulierte Amorphisierung von α -Quarz, isomorphem Berlinit (AlPO_4) und Coesit. Mit Hilfe der Molecular-Dynamic-Simulationen (MD) wurden die kristallinen Ausgangssubstanzen einem zunehmenden hydrostatischen oder uniaxialen Druck bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Druckzunahme ausgesetzt. Die Temperaturen der Simulationen lagen zwischen ca. 20 und 1500°C . Die Autoren konnten zeigen, dass bei der Amorphisierung ein Mechanismus vorliegt, der einer martensitischen Transformation entspricht und dass zwischen der kristallinen Ausgangs- und der amorphen Endphase eine "nicht-amorphe" Zwischenphase liegen muss.

Tse und Klug [Tse, 1991] sowie Badro und Gillet [Badro, 1996] gelangten bei ihren Untersuchungen der Umwandlung α -Quarz \rightarrow amorphes SiO_2 mit Hilfe von MD bei Raumtemperatur zu der Erkenntnis, dass die tetraedrische Koordinierung des Si durch O $[\text{SiO}_4]^{-4}$ zugunsten einer fünffachen Koordinierung des Si $[\text{SiO}_5]^{-6}$ aufgegeben wird, um bei $p > 80$ kbar auf eine oktaedrische Koordinierung $[\text{SiO}_6]^{-8}$ zu wechseln. Letztere entspricht dem bekannten Übergang Coesit \rightarrow Stishovit (vgl. Phasendiagramm Kap.2.2.1.).

Der Einfluss von Elektronenstrahlen auf die Struktur von α -Quarz und Coesit untersuchten temperaturabhängig Gong et al. [Gong, 1996ab] und Martin et al. [Martin, 1996] mit Hilfe des TEM. Beide Gruppen berichten über eine Amorphisierung des SiO_2 unter Elektronenbeschuss. Sie zeigten einen Übergang in die ungeordnete Phase, der unterhalb der Glas-Übergangstemperatur T_G (T_G : Umwandlungstemperatur von festem zu flüssigem Glas) lag. Durch Erhitzen der Proben konnte kein Ausheilen der Strukturen erreicht werden, so dass sie zu dem Schluss gelangten, dass die amorphe Phase gegenüber der kristallinen Struktur thermodynamisch günstiger ist.

Die Untersuchungen der diversen Gruppen mit unterschiedlichen Methoden legt den Schluss nahe, dass amorphe Zwischenstrukturen auch einen entscheidenden Beitrag bei der Umwandlung Coesit → Quarz leisten.

Daher wird für die Transformation Coesit → Quarz ein konkurrierender Umwandlungsmechanismus vorgeschlagen:

- es wird eine druckstabilisierte Zwischenphase postuliert
- die Zwischenphase liegt druckabhängig thermodynamisch günstiger oder ungünstiger als die für die Umwandlung Coesit → Quarz benötigte Aktivierungsenergie

Diese Zwischenphase kann, muss aber nicht, eine Phase im thermodynamischen Sinne, d. h. stabil sein. Die Umwandlung verläuft dann reversibel:

Coesit ↔ Zwischenphase ↔ Quarz

Abbildungen 63 und 64 illustrieren schematisch den Transformationsverlauf in unterschiedlichen Druckbereichen:

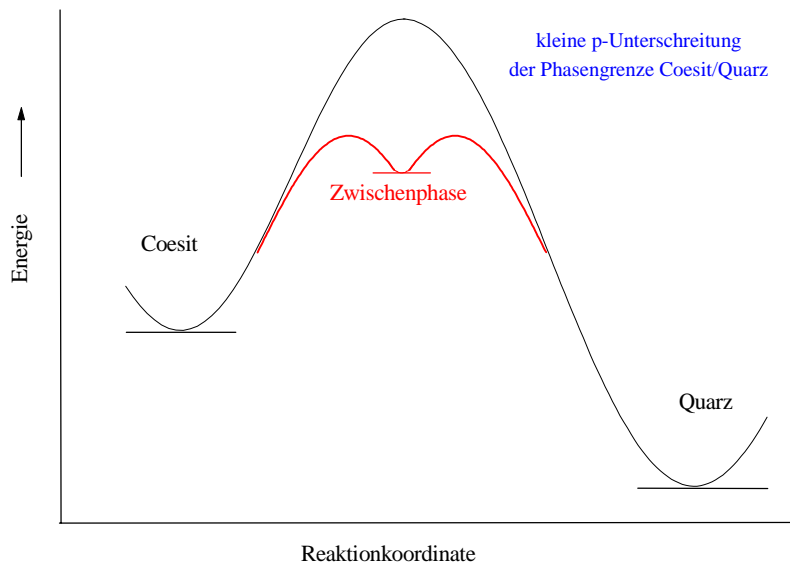


Abb. 63 Schema der Transformation Coesit \rightarrow Quarz bei hohen Drücken bzw. geringer Druckunterschreitung der Phasengrenze. Die postulierte Zwischenphase liegt energetisch höher als Coesit und Quarz, aber niedriger als die Aktivierungsenergie der direkten Umwandlung Coesit \rightarrow Quarz. Die Transformation findet schnell und vollständig statt.

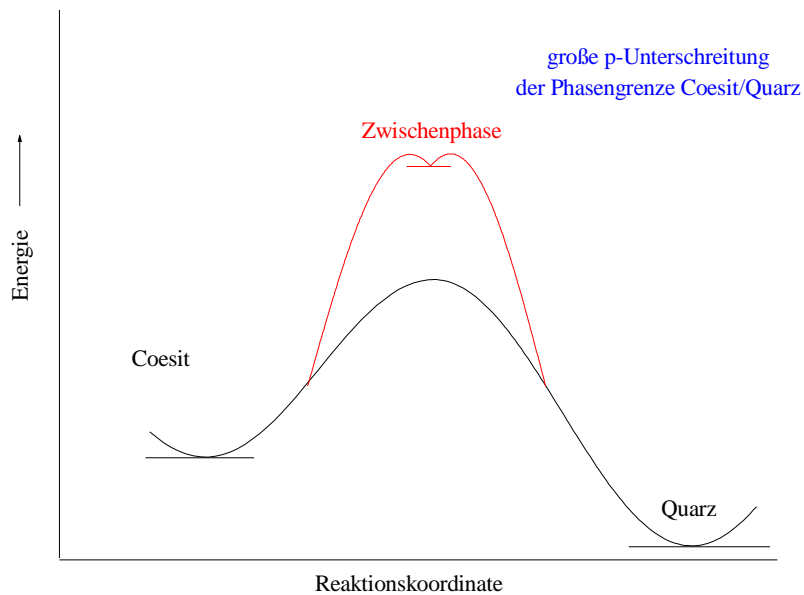


Abb. 64: Schema der Transformation Coesit \rightarrow Quarz bei niedrigen Drücken bzw. hoher Druckunterschreitung der Phasengrenze. Die Zwischenphase ist keine Alternative mehr zur direkten Umwandlung Coesit \rightarrow Quarz.

Die postulierte Zwischenphase bietet eine Möglichkeit, die unerwarteten Ergebnisse der “trockenen” Umwandlung Coesit → Quarz dieser Arbeit zu erklären:

Die direkte “trockene” Umwandlung Coesit → Quarz ist aufgrund der hohen aufzubringenden Aktivierungsenergie ausgeschlossen. Coesit transformiert daher bei hohen Drücken unter Umgehung der hohen Aktivierungsenergie zuerst in die Zwischenphase und dann erst in Quarz. Je geringer die Druckunterschreitung der Phasengrenze, desto stabiler und energetisch tiefliegender ist die Zwischenphase und desto schneller und vollständiger wandelt Coesit um.

Bei geringer werdenden Drücken bzw. größeren Druckunterschreitungen der Phasengrenze verschiebt sich die Energie der Zwischenphase zu höheren Werten. Die Transformation wird gehemmt. Im Experiment manifestiert sich dies in der Abnahme der Umsatzrate $\xi(t)$ Coesit → Quarz.

Eine Umwandlung bei niedrigsten Drücken ist stark behindert, da die Zwischenphase energetisch ungünstiger ist und die Aktivierungsenergie zwischen Coesit und Quarz immer noch sehr groß ist. Experimentell ließ sich kaum noch Quarz als Umwandlungsprodukt nachweisen.

Eine Fragestellung zu Anfang dieser Arbeit war es festzustellen, ob die Coesit → Quarz Umwandlung als Geothermometer eingesetzt werden kann. Im Gegensatz zur Transformation in umgekehrter Richtung ist dies aufgrund des Druckverhaltens der Umwandlung nicht möglich. Sofern nicht außerordentliche Ereignisse wie Meteoriteneinschläge oder das Wachstum von Coesit innerhalb mechanisch stabiler Minerale [Chopin, 1984, 1991] Coesit an der Erdoberfläche metastabil konservieren, wandelt er sich zügig ohne texturale Restmerkmale in Quarz um.

Ein weiterer Gesichtspunkt dieser Arbeit war die Umwandlung Coesit → Quarz als Ursache für Erdbeben im Erdmantel in Betracht zu ziehen. Die experimentell ermittelte Geschwindigkeit der Coesit → Quarz Transformation liegt aber zu hoch, um sie für Tiefenbeben verantwortlich zu machen. Sobald Coesit seine Phasengrenze zum Quarz unterschritten hat, setzt sofort seine Umwandlung ein, so dass es nicht zu sprunghaften Dichteänderungen in der Erdtiefe kommt.

Die Auswertung der TEM-Aufnahmen zeigte, dass, in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [Mosenfelder, 1997; Chopin, 1984], aus dem Laborexperiment Rückschlüsse auf das Verhalten natürlicher Gesteine und umgekehrt gezogen werden können. Eine weitergehende Interpretation

der Ergebnisse bezogen auf Umwandlungsmechanismen war nicht möglich.

Der Einfluss von Wasser auf die Umwandlung Coesit → Quarz muss neu betrachtet werden. Dies zeigen bereits die wenigen "Wasserexperimente", die bei unterschiedlichen Drücken durchgeführt wurden. Es stellt sich die Frage, ob die Transformation bei höheren Drücken genauso wie die "Trockenumwandlungen" ebenfalls schneller erfolgen würde oder ob kein Unterschied feststellbar wäre. Darüber hinaus wäre zu klären, welchen weiteren katalytischen Effekt die Minerale (unabhängig von ihrer Wasserdonatoreigenschaft) auf die Transformation besitzen. Möglicherweise existiert ein Transformationsmechanismus in Abhängigkeit von der Paragenese.

Unabhängig von diesen unbeantworteten Fragen hat die Anwesenheit von Wasser auf die Coesit → Quarz-Umwandlung den erwarteten starken katalytischen Einfluss. Unter der Annahme, dass der Wasserdruck dem Umgebungsdruck gleicht, wie es den Transformationsversuchen mit zugeführtem Gibbsit entsprach, hat man eine deutlich schnellere und vollständigere Umwandlung des Coesit als bei "trockener" Ausgangssubstanz. Ob allerdings die Transformation ebenfalls durch eine hohe Abhängigkeit von der Druckunterschreitung der Phasengrenze Coesit/Quarz geprägt ist, konnte trotz einer Tendenz nicht abschließend geklärt werden. Die Umwandlung verlief bereits bei hohen Druckunterschreitungen der Phasengrenze so schnell, dass mit den Methoden, die in dieser Arbeit verwendet wurden, eine in-situ-Auswertung bei hohen Drücken unmöglich war.

Die Experimente mit Muskovit zeigten ebenfalls eindeutig den starken katalytischen Effekt von Wasser auf die Umwandlung Coesit → Quarz. Darüber hinaus lässt anhand dieser Versuche der Einfluss der Fugazität des Wassers erörtern. Wie im Phasendiagramm der Entwässerungsreaktion von Muskovit (Kap. 7.2.2.2.) zu erkennen ist, setzt die Zersetzung erst bei deutlich höheren Temperaturen, als sie in dieser Arbeit genutzt wurden, ein. D.h., dass der Wasserdruck innerhalb der Probe keinesfalls dem Umgebungsdruck entsprach. Ein Indiz auf die sich ändernden Wasserfugazitäten ist der nichtlineare Verlauf der Aktivierungsenergien sowie die un-einheitlichen Avramikoeffizienten n . Aufgrund der steigenden Temperaturen wird nicht nur mehr thermische Energie für die Coesit → Quarz Umwandlung bereitgestellt, sondern es steigt auch die Wasserfugazität. Aus diesem Grunde ist nicht mehr der dreidimensionale G-p-T-, sondern der vierdimensionale G-p-T- $c_{\text{Wasserfugazität}}$ -Raum zu betrachten.

11. Zusammenfassung

Synthetischer Coesit wurde in eine Hexaeder- Hochdruck-, Hochtemperaturapparatur verbracht und es wurde die rekonstruktive Transformation Coesit-Quarz durchgeführt, um die retrograde Metamorphosepfade natürlicher Gesteine besser verstehen zu können.

Die Umwandlungsbedingungen lagen zwischen Normaldruck und 28 kbar sowie bei Temperaturen von 400°C bis 1300°C.

Neben reinem "trockenem" wurden auch Mischungen aus Coesit und mehreren wasserführenden Mineralen untersucht, um die Transformation in Gegenwart von Wasser vorzunehmen. Das Verhalten der Coesit → Quarz Umwandlung in Gegenwart von H₂O wurde mit der "trockenen" Umwandlung verglichen.

Mit Hilfe von röntgenographischen Methoden wurde sowohl unter in-situ-Bedingungen als auch durch Abschreckversuche die Umwandlung verfolgt und die Umsatzraten $\xi(t)$ bestimmt.

Aus den Umsatzraten wurden mit Hilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Gleichung der Avramikoeffizient n und die Ratenkonstante k bestimmt. Letztere ermöglichte die Berechnung der Aktivierungsenergie der Transformation.

Unerwartet zeigte sich, dass die Kinetik der Coesit-Quarz-Umwandlung eine deutliche Abhängigkeit von der Druckunterschreitung der Phasengrenze aufwies. Je weiter die Phasengrenze unterschritten wurde, desto langsamer verlief die Transformation bis zum vollständigen Erliegen der Umwandlung bei niedrigen Drücken.

Das Verhalten der Transformation in Abhängigkeit von der Temperatur entsprach der Erwartung; je höher die Temperatur, desto schneller lief die Transformation ab.

Es ergaben sich in Abhängigkeit von der Druckunterschreitung der Phasengrenze Coesit-Quarz Aktivierungsenergien von 75 kJmol⁻¹ bis ca. 900 kJmol⁻¹.

In Gegenwart von Wasser lief die Transformation erheblich schneller ab. Die Aktivierungsenergie der Transformation Coesit-Quarz bei 12 kbar und einer Mischung von Coesit und $\text{Al}(\text{OH})_3$ betrug lediglich ca. 40 kJmol^{-1} . Dabei erfolgte eine Minimierung der Aktivierungsenergie bei einem Wasserpartialdruck, der dem umgebenden Druckmilieu entsprach, während bei einem abnehmenden Wasserpartialdruck die Aktivierungsenergie sukzessive erhöht wurde. Eine Tendenz der Abhängigkeit von der Druckunterschreitung blieb allerdings weiterhin bestehen.

Mikrogefügeuntersuchungen mit dem TEM zeigten keine gesetzmäßigen Verwachsungen von Quarz auf Coesit, während eine solche für den umgekehrten, prograden Pfad bekannt ist.

Weiterhin legen die TEM-Aufnahmen einen mehrstufigen Umwandlungsmechanismus nahe:

1.) Keimbildung

2.) Kornwachstum

- 1. Generation: Kornwachstum vieler Quarzkristallite zu Lasten des Coesit
- 2. Generation: Kornwachstum einzelner Quarzkristalle zu Lasten übriger Quarzkristallite

Konsequenzen der Transformation auf natürliche Gesteine bzw. die Konservierung von Coesit an der Erdoberfläche in Gesteinen der retrograden Metamorphose wurden diskutiert.

Der Einsatz der Coesit → Quarz-Umwandlung als Geothermobarometer erscheint nicht sinnvoll.

Auf der Grundlage der experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit und dem Vergleich mit Literaturdaten wird für die Coesit → Quarz Transformation eine druckstabilisierte Zwischenphase angenommen.

12. Literaturliste

Autor	Zeitschrift	Titel
Ahrens T.J. and Syono Y.	J.Geophys. Res. (1967) 72 No.16, pp 4181-4188	Calculated mineral reactions in the earth`s mantle
Akaogi M., Yusa H., Shiraishi K., Susuki T.	J. Geophys. Res. (1984) Vol. 100 No. B11, pp 22337-22347	Thermodynamic properties of α -quartz, coesite and stishovite and equilibrium phase relations at high pressures and temperatures
Akimoto A.I. and Syono Y.	J.Geophys. Res. (1969) 74 No.6, pp 1653 -1659	Coesite-stishovite transition
Araki T., Zoltai T.	Zeitschrift f. Kristallographie (1969) 129, pp 381 - 387	Refinement of a coesite structure
Atkins P.W.	VCH (1987) 1. Auflage, Weinheim Basel ISBN 3-527-25913-9	Physikalische Chemie
Avrami M.	J.Chem. Phys. (1939), 7, pp 1103 -1112	Kinetics of phase change I. General Theory
Avrami M.	J.Chem. Phys. (1940), 8, pp 212-224	Kinetics of phase change II. Transformation-time relations for random distribution of nuclei
Avrami M.	J.Chem. Phys. (1941), 9, pp 177-184	Kinetics of phase change III. Granulation, Phase Change and microstructure
Aziz M.J., Circone S., Agee C.B.	Nature Letters (1997) Vol. 390, pp 596-599	Vanishing atomic migration barrier in SiO ₂
Badro J., Barrat J-L, Gillet P.	Phys. Rev. Letters (1996) 76, No. 5, pp 772-775	Numerical simulation of α -quartz under nonhydrostatic compression: memory glass and five-coordinated crystalline phases
Bean V.E., Akimoto S., Bell P.M., Block S., Holzapfel W.B., Manghnani M.H., Nicol M.F., Stishov S.M.	Physica (1985) 139 & 140B, pp 52-54; Proceedings of the Xth AIRAPT international high pressure conference	Another step toward an international practical pressure scale

Autor	Zeitschrift	Titel
Binggeli N., Chelikowsky J.R., Wentzcovitch R.M.	Phys. Rev. B (1994), 49, No.14, pp 9336-9340	Simulating the amorphization of α - quartz under high pressure
Birch, F.	Phys. Rev (1947), 71, No.11, pp 809-824	Finite elastic strain of cubic crystals
Bohlen S.R., Essene E.J., Boettcher A.L.	Earth and Planetary Science Letters (1980) 47, pp 1-10	Reinvestigation and application of olivine-quartz-orthopyroxene barometry
Bohlen S.R. and Boettcher A.L.	J.Geophys. Res. (1982) 87 No.B8, pp 7073-7078	The quartz \rightleftharpoons coesite transformation: a precise determination and the effects of other components
Böhler R. and Arndt J.	Contrib. Min. Pet. (1974) 48, pp 149-152	Direct determination of the quartz-coesite transition by in situ X-ray measurements
Boisen M.B., Gibbs G.V.	Phys. Chem. Min. (1993) 20, pp 123-135	A modeling of the structure and compressibility of quartz with a molecular potential and its transferability to christobalite and coesite
Bose K., Ganguly J.	Am. Mineral. (1995) 80, pp 231-238	Quartz-coesite revisited: reversed experimental determination at 500-1200°C and retrieved thermochemical properties
Boyd F.R. and England J.L.	J.Geophys. Res. (1960), 65 No.2, pp 749-756	The quartz-coesite transition
Bucher K., Frey M.	6th edition Springer-Verlag	Petrogenesis of metamorphic rocks
Buras B., Niimura N. and Staun Olsen J.	J.Appl.Cryst. (1978), 11, pp 137-140	Optimum resolution in X-ray energy-dispersive diffractometry
Cagin T., Demiralp E., Goddard III W.A.	http://www.wag.caltech.edu/home-pages/tahir/mrs97fl.htm	Pressure induced phase transformation in silica
Cahn J.W.	Acta Metallurgica (1956), 4, pp 449-459	The kinetics of grain boundary nucleated reactions
Cahn R.W., Lifshin E.	Pergamon Press ISBN: 0080406033	Concise encyclopedia of materials characterization.

Autor	Zeitschrift	Titel
Chopin C.	Contrib. Min. Pet. (1984) 86, pp 107-118	Coesite and pure pyrope in high - grade blueschists of the western Alps: a first record and some cose- quences
Chopin C.	Eur. J. Min. (1991) 3, pp 263-291	Geology and petrology of the coe- site-bearing terrain Dora-Maira Mas- sif, Western Alps.
Coes L.	Science (1953) 118, pp 131-132	New high-pressure phase of silica
Dean D.W., Wentz- covitch R.M., Kekar N., Chelikowsky J.R., Binggeli N.	Abschlussbericht US-De- partment of Energy	Pressure induced amorphization in crystalline silica: soft phonon mo- des and shear instabilities in coesite
Decker D.L.	J.Appl.Phys. (1965), 36, pp 157-161	Equation of state of NaCl and ist use as a pressure gauge in high-pressure research
Decker D.L.	J.Appl.Phys. (1966), 37, pp 5012 -5014	Equation of state of sodium chloride
Decker D.L.	J.Appl.Phys. (1971), 42 No.8 , pp 3239-3244	High-pressure equation of state for NaCl, KCl and CsCl
Dove M.T., Craig M.S., Keen D.A., Marshall W.G., Red- fern A.T. Trachenko K.O. Tucker M.G.	Min. Magazine (2000) 64(3), pp 569-576	Crystal structure of the high-pressure monoclinic phase-II of cristobalite, SiO ₂
Downs R.T., Palmer D.C.	Am. Mineral. (1994) 79, pp 9-14	The pressure behavior of α -cristoba- lite
Dubrovinskaia N.A., Dubrovisnky L.S., Saxena S.K., Tutti F., Rekhi S., Le Bi- han T.	Eur. J. Min. (2001) 13, pp 479 -484	Direct transition from cristobalite to post-stishovite α -PbO ₂ -like silica phase
Dyuzheva T.I.	Crystallograpy Reports (1998) 43 No.3, pp 554- 556	Hydrothermal synthesis of coesite (SiO ₂)
Elliott S.R.	Nature (1991) Vol 354, pp 445-452	Medium-range structural order in covalent amorphous solids

Autor	Zeitschrift	Titel
Geisinger K. L., Spackman M. A., Gibbs G. V.	J. Phys Chem (1987) 91 pp 3237 - 3244	Exploration of structure, electron density distribution, and bonding in coesite with fourier and pseudoatom refinement methods using single-crystal X-Ray diffraction
Gerthsen, Kneser, Vogel	Springer-Verlag, 16. Auflage	Physik
Glinnemann J., King H. E. jr., Schulz H., Hahn Th., La Placa S. J., Dacol F.	Zeitschrift f. Kristallogra- phie (1992) 198, pp 177 - 212	Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO ₂ and GeO ₂ at elevated pressure
Gong W.L., Wang L.M., Ewing R.C., Fei Y.	Phys. Rev. B (1996a) Vol. 53, Nr. 5, pp 2155-2158	Surface and grain-boundary amorphization: Thermodynamic melting of coesite below the glass transition temperature
Gong W.L., Wang L.M., Ewing R.C., Zhang J	Phys. Rev. B (1996b) Vol. 54, Nr. 6, pp 3800-3808	Electron-irradiation- and ion-beam-induced amorphization of coesite
Green T.H., Ring- wood A.E. and Ma- jor A.	J. Geophys.Res. (1966), Vol. 71, No. 14 pp 3589 - 3594	Friction effects and pressure calibration in a piston-cylinder apparatus at high pressure and temperature
Green II H.W.	J.Geophys. Res. (1972), 77 No.14, pp 2478-2482	Metastable growth of coesite in highly strained quartz
Hazen R.M., Finger L.W.	John Wiley & Sons (1982), New York, pp 231	Comparative crystal chemistry-Temperature, pressure composition and the variation of crystal structure
Heaney P.J. and Ve- blen D.R.	Am. Mineral. (1991) 76, pp 1018-1032	Observations of the α - β phase transition in quartz: a review of imaging and diffraction studies and some new results
Hemingway B.S., Bohlen S.R., Han- kins W.B., Westrum Jr. E.F., Kuskov O.L.	Am. Mineral. (1998) 83, pp 409-418	Heat capacity and thermodynamic properties of coesite and jadeite, re-examination of the quartz-coesite equilibrium boundary

Autor	Zeitschrift	Titel
Hicks T.L. and Sec-co R.A.	Canadian J. Earth Sciences (1997) 34, pp 875-882	Dehydration and decomposition of pyrophyllite at high pressures: electrical conductivity and X-ray diffraction studies to 5 Gpa
Hobbs L.W., Jesurum C.E., Berger B.	Devine R.A.B. et al Editor 2000 John Wiley & Sons LTD Structure and imperfections in amorphous and cristalline silicon dioxide, pp 3-47	The topology of networks
Hollemann A.F., Wiberg N.	Walter de Gruyter & Co 1985	Lehrbuch der anorganischen Chemie
Holm J.L., Kleppa O.J. and Westrum Jr. E.F.	Geochimica et cosmochimica Acta (1967) 31, pp 2289-2307	Thermodynamics of polymorphic transformation in silica. Thermal properties from 5 to 1070°K and pressure-temperature stability fields for coesite and stishovite
Keat P.P.	Science (1954) 120 pp 328-330	A new crystalline silica
Kennedy	Am. J. of Science (1959) 257, pp 563-573	
Kirfel A., Krane H.-G., Blaha P., Schwarz K. and Lippmann T.	Acta Cryst. (2001) A57, pp 663-677	Electron-density distribution in stishovite, SiO ₂ : a new high-energy synchrotron-radiation study
Kleber	Verlag Technik GmbH Berlin, 17. Auflage	Einführung in die Kristallographie
Kuskov O.L. and Fabrichnaya O.A.	Phys.Chem.Minerals (1987) 14, pp 58-66	The SiO ₂ polymorphs: the equations of state and thermodynamic properties of phase transformations
Landau L.D., Lifschitz E.M.	Akademie-Verlag (1977), Berlin, Kap. 9	Lehrbuch der theoretischen Physik II
Léger J-M., Haines J. And Chataeu C.	Eur. J. Min. (2001), 13, pp 351-359	High pressure behaviour of moganite polymorph of SiO ₂
Levien L., Prewitt C.T., Weidner D.J.	Am. Min. (1980) 65, pp 920-930	Structure and elastic properties of quartz at pressure

Autor	Zeitschrift	Titel
Levien L., Prewitt C.T.	Am. Min. (1981) 66, pp 324-333	High pressure crystal structure and compressibility of coesite
MacDonald R.	John Wiley & Sons New York	Impedance Spectroscopy
Maj S.	Phys. Chem. Minerals (1988) 15, pp 271 -273	Energy gap and density in SiO ₂ polymorphs
Malek J., Mitsuhashi T.	J.Am.Ceram.Soc. (2000) 83, pp 2103-2105	Testing method for the Johnson-Mehl-Avrami equation in kinetic analysis of crystallization processes
Mao H., Hemley R.J.	Reviews in Mineralogy (1998) Vol. 37: Ultrahigh-pressure mineralogy, pp.1-32	New windows on the earth`s deep interior
Martin B., Flörke O.W., Kainka E., Wirth R.	Phys. Chem. Min. (1996) 23, pp 409-417	Electron irradiation damage in quartz, SiO ₂
Matthes S.	2. Überarbeitete Auflage (1987) Springer-Verlag	Mineralogie
Mirwald P.W. and Masonne H.-J.	J.Geophys. Res. (1980) 85 No.B12, pp 6983-6990	The low-high quartz-coesite transition to 40 kbar between 600° and 1600°C and some reconnaissance data on the effect of NaAlO ₂ component on the low quartz-coesite transition
Miehe G. and Graetsch H.	Eur. J. Min (1992), pp. 693-706	Crystal structure of moganite: a new structure type for silica
Mosenfelder J.L and Bohlen S.R.	Earth and Planetary Science Letters (1997), 153 pp 133-147	Kinetics of the coesite to quartz transformation
Mozzi R.L., Warren B.E.	J. Appl. Cryst. (1962) 2, pp 164-172	The structure of vitreous silica
Murnaghan F.D.	Am. J. Math. (1937) 29, p 463	Finite strain
Murata Y., Fryer J.R.; Baird T., Murata H.	Acta Cryst. (1977) A33, pp 198-200	Radiation damage in organic crystal

Autor	Zeitschrift	Titel
Nagai T., Othaka O. and Yamanaka T.	Proceed. AIRAIP-16 & HPCJ (1997), 38, p 720	Kinetic studies of the SiO ₂ quartz to coesite transition
Naka S., Ito S. and Inagaki M.	J.of the American Ceramic Society-Diskussion and notes (1972),55 No.6 pp 323-324	Effect of shear on the quartz-coesite transition
Navrotsky A.	Mineral Physics and Crystallography. A Handbook of Physical Constants AGU Reference Shelf 2 (1995), pp 18-28	Thermodynamic properties of minerals
Neuefeind J., Liss K.D.	Ber. Bunsenges. Phys. Chem. (1996) 100, No.8, pp 1321-1349	Bond angle distribution in amorphous germania and silica
Nishiyama T.	The Island Arc (1998), 7, pp 70-81	Kinetic modeling of the coesite-quartz transition in an elastic field and its implication for the exhumation of UHP metamorphic rocks
Parise J.B.	Reviews in Mineralogy and Geochemistry (2000) Vol. 39: Transformation Processes in Minerals, pp 285-318	Synchrotron studies of phase transformation
Poulsen H.F., Neuefeind J., Neumann H-B, Schneider J.R., Zeidler M.D.	J. Non-Crystalline Solids (1995) 188, pp 63-74	Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction
Putnis A.	Cambridge University Press ISBN 0521429471	Introduction to mineral sciences
Roberts J.J., Tyburczy J.A.	Phys. Chem. Min. (1993) 19, pp 545-561	Frequenzy dependent electrical properties of dunite as function of temperature and oxygen fugacity
Roberts J.J., Tyburczy J.A.	Phys. Chem. Min. (1993) 20, pp 19-16	Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: evidence for grain boundary transport

Autor	Zeitschrift	Titel
Roy R. and Frushour R.	J.of the American Ceramic Society-Diskussion and notes (1971),54 No.11 pp 589-590	Reexamination of the quartz-coesite transition in anvil apparatus
Schlenz H., Kirfel A., Schulmeister K., Wartner N., Mader W., Raberg W., Wandelt K., Oligschleger C., Bender S., Franke R., Hormes J., Hoffbauer W., Lansmann V., Jansen M., Zotov N., Marian C., Putz H., Neufeind J.	J. Non-Crystalline Solids (2002) 297, pp 37-54	Structural analyses of Ba-silicate glasses
Sclar C.B., Young A.P., Carrison L.C., Schwartz C.M.	J.Geophys. Res. (1962) 67 No.10, pp 4049-4054	Synthesis and optical crystallography of stishovite, a very high pressure polymorph of SiO ₂
Shoemaker E.M., Chiao E.C.T.	J. Geophys. Res. (1961) 66, pp 3371-3378	New evidence for the impact origin of the Ries basin, Bavaria, Germany
Stishov S.M. and Popova S.V.	Geochemistry (1961) 10, pp 923-926	A new dense modification of silica
Stixrude L.	Devine R.A.B. et al Editor 2000 John Wiley & Sons LTD Structure and imperfections in amorphous and cristalline silicon dioxide, pp 69 -103	Theoretical investigations of the structure of amorphous SiO ₂ at elevated pressure
Swamy V., Saxena S.K.	J. Geophys. Res. (1994) 99, No. B6, pp 11787-11794	A thermodynamic assessment of silica phase diagram
Sygusch J., Allaire M.	Acta Cryst (1988) A44, pp 443-448	Sequential radiation damage in protein crystallography
Tröger W.E.	Schweizerbart, Stuttgart 1982	Optische Bestimmung der gesteinsbildenden Minerale, Teil 1 Bestimmungstabellen

Autor	Zeitschrift	Titel
Tse J.S., Klug D.D.	Phys. Rev. Lett. (1991), Vol. 67, No. 25, pp 3559- 3562	Mechanical instability of α -quartz: a molecular-dynamics study
Voigt R.	Diplomarbeit (1973)	Untersuchung zum System Al_2O_3 - H_2O im Druckbereich von 5-25 kbar bei Temperaturen von 100°C-600°C
Wardle R., Brindley	Am. Min. (1972) 57 pp. 732-750	Crystal structure of pyrophyllite
Weaver J.S., Chip- mann D.W. and Ta- kahashi T.	Am. Mineralogist (1979) 64, pp 604-614	Comparison between thermochemi- cal and phase stability data for the quartz-coesite-stishovite transfor- mations
Will G., Hinze E. and Nuding W.	High-Pressure Researches in Geoscience pp 177-201 Schweizerbart'sche Verlags- buchhandlung, Stuttgart, 1982	Energy-dispersive X-ray diffraction applied to the study of minerals un- der pressure up to 200 kbar
Wright A.C.	J. Non-Crystalline Solids (1994) 179, pp 84-115	Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learned from 60 years of diffraction studies ?
Yagi T. and Akimo- to S.I.	Tectonophysics (1976) 35, pp 259-270	Direct determination of the coesite- stishovite transition by in situ X-ray measurements
Zinn P.	Dissertationschrift (1996)	Die Hochdrucksynthese von Coesit und die experimentelle Bestimmung seiner Stabilität als Funktion des Verzwilligungsgrades sowie Unter- suchung zur Kinetik der Phasen- transformation
Zinn P., Lauterjung J., Wirth R., Hinze E.	Zeitschrift f. Kristallogra- phie (1997) 212, pp 691- 698	Kinetic studies of the crystallisation of coesite using synchrotron radiation

Danksagung

Herrn Prof. Dr. A. Kirfel danke ich für die rückhaltlose Unterstützung und seine intensive Betreuung und Einsatzbereitschaft während der Arbeit.

Herrn Prof. Dr. E. Hinze, der diese Arbeit anregte und wissenschaftlich betreute, danke ich sehr herzlich.

Herrn Dr. G. Nover und seiner Hochdruckgruppe Frau Dr. J. v. d. Gönna, Frau Dr. S. Heikamp und Herrn H. J. Meurer danke ich für die große Kollegialität, Diskussionsbereitschaft und experimentelle Unterstützung.

Mein Dank gilt auch den Mitarbeitern um den Leiter Herrn Phiesel der Feinmechanischen Werkstatt des Mineralogischen Institutes, die durch ihre qualitativ hochwertigen Anfertigungen zum Gelingen dieser Arbeit einen entscheidenden Anteil beitrugen.

Herrn Dr. R. Wirth am GFZ-Potsdam danke ich für die Durchführung und Betreuung der TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. C. Lathe am HASYLAB danke ich für die unkomplizierte Betreuung während der Messperioden in Hamburg

Den vielen Mitarbeitern des Mineralogischen Institutes danke ich für ihre Unterstützung

Schließlich möchte ich der DFG danken, die diese Arbeit durch Sach- und Personalmittel gefördert hat.