

1. Einleitung

1.1 Einführung und Zusammenfassung der Ergebnisse

1.1.1 Fragestellungen

Der charakteristische Bestandteil von Meteoriten aus der Gruppe der Chondrite sind mikro- bis millimeter-große Silikatkügelchen, die Chondren. Allgemein akzeptiert ist, dass die Chondren aus einer Schmelze entstanden sind (z.B. HEWINS, 1988). Der Frage nach den Bedingungen, die bei der Entstehung der Chondren herrschten, kommt großes Interesse zu. Besonders die Abschätzung der Abkühlgeschwindigkeiten der Schmelze, aus der die Chondren kristallisierten, ist das Ziel einer Reihe von Arbeiten (Beispiele siehe Tabelle 1.1). Informationen, die helfen können, solche Fragestellungen zu beantworten, finden sich auch in den Mikrostrukturen von Mineralen, die Bestandteile der Chondren sind. Zu den kristallinen Phasen zählen beispielsweise Pyroxene. Besonders die Klinopyroxene weisen ein breites Spektrum von Mikrostrukturen auf. Die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ist gut geeignet diese Mikrostrukturen zu untersuchen. Bei solchen Untersuchungen wurden oft lamellare Entmischungsstrukturen beschrieben. Pyroxene, die lamellare Entmischungsstrukturen enthalten, finden sich sowohl in Chondriten als auch in terrestrischen und lunaren Gesteinen. WEINBRUCH und MÜLLER (1995) stellten eine Methode vor, die es erlaubt, aus der Vergrößerungskinetik von Diopsid- / Pigeonit-Entmischungslamellen unter isothermen Bedingungen Abkühlungsgeschwindigkeiten abzuleiten. Grundlage für diese Bestimmung waren die Daten von MCCALLISTER (1978), der die Vergrößerung von Diopsid- / Pigeonit-Entmischungslamellen, die nahezu parallel zu den (001)-Netzebenen orientiert sind, im eisenfreien System untersuchte. Er untersuchte synthetische eisenfreie Klinopyroxene und führte isotherme Experimente bei 1100, 1200 und 1300 °C durch. Allerdings ergaben sich einige Zweifel über die Zuverlässigkeit der Daten von MCCALLISTER (1978).

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit ist, die Entmischung und Vergrößerung von Lamellen in eisenfreiem Klinopyroxen eingehend zu untersuchen. Dazu wurden isotherme

Temperexperimente bei 1100, 1200 und 1300 °C durchgeführt. Die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials entsprach in etwa der Zusammensetzung des Pyroxens den MCCALLISTER (1978) untersuchte. Besonderes Interesse wurde dem Verlauf der Entmischung und dem Übergang zum anschließenden Vergrößerungsprozess gewidmet. Die Vergrößerung sollte mit Hilfe einer Vergrößerungstheorie beschrieben werden. Ein weiteres Ziel ist die Untersuchung des Entmischungsverlaufs und der Vergrößerung entmischter Lamellen während kontinuierlicher Kühlung. Die Starttemperaturen für den Kühlprozess, lagen zwischen 1450 und 1200 °C. Fünf verschiedene Kühlgeschwindigkeiten wurden ausgewählt (1,2 K/h; 2,4 K/h; 4,8 K/h; 10,2 K/h; 49,5 K/h). Probenmaterial von einigen Experimenten wurde anschließend noch isotherm getempert. Mit Hilfe der Kühlexperimente sollte die Richtigkeit der Kühlgeschwindigkeiten überprüft werden, die von WEINBRUCH und MÜLLER (1995) ermittelt wurden.

1.1.2 Zusammenfassung der Ergebnisse

Zunächst wurde eine eisenfreie Klinopyroxenphase der Zusammensetzung $\text{Di}_{54,1}\text{En}_{45,9}$ hergestellt. Ein Pyroxen dieser Zusammensetzung wurde auch von MCCALLISTER (1978) untersucht. Die hergestellte Phase lag in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ (wie Pigeonit) vor.

In einer ersten Versuchsreihe, die den Schwerpunkt der Arbeit bildet, wurden die Proben unter isothermen Bedingungen von 1100, 1200 und 1300 °C getempert. Diese Temperaturen wurden auch von MCCALLISTER (1978) gewählt. Innerhalb einer zweiten Versuchsreihe wurden Abkühlexperimente mit verschiedenen Kühlgeschwindigkeiten durchgeführt. Einige der Proben aus den Abkühlexperimenten wurden anschließend isotherm getempert.

Zunächst wurde der Verlauf der Entmischung untersucht. Die Strukturen, die während der Entmischung beobachtet wurden, deuten darauf hin, dass der Entmischung ein spinodaler Mechanismus zugrunde liegt. Mit Hilfe der Sequenzmethode nach LAUGHLIN und CAHN (1975) wurde überprüft, ob dies tatsächlich zutrifft. Anhand charakteristischer Merkmale, die im Folgenden vorgestellt werden, wurde der kontinuierliche Verlauf der Entmischung in drei Stadien unterteilt. Die Überlappung der Stadien, das bedeutet, dass sich in Proben von einem

einzigsten isothermen Experiment Merkmale finden, die verschiedenen Entmischungsstadien zugeordnet werden können, war unter isothermen Bedingungen von 1100 °C am geringsten.

Im *ersten Stadium* der Entmischung wurden Inseln mit dunklem Kontrast beobachtet. Eine Phasentrennung trat jedoch noch nicht auf. Die Probe lag weiterhin in der Raumgruppe $P2_1/c$ vor. Die Inseln sind nicht genau parallel zu den (100)-Netzebenen von Pigeonit orientiert. Wegen dieser geringen Abweichung wurden sie analog zu ROBINSON et al. (1971) als Kontrastinseln nach "100" bezeichnet.

Im *zweiten Stadium* der Entmischung wurde neben der Pigeonitphase auch eine Diopsidphase ($C2/c$) gefunden. Es bilden sich zunächst inselartig verteilte Anteile beider Phasen, die genau wie die Kontrastinseln stärker nach "100" elongiert sind. Auch geringe Anteile der Entmischungsrichtung nach "001" sind vorhanden. Die Anteile der beiden Entmischungsrichtungen kreuzen sich unter einem Winkel von etwa 107°, so dass ein sogenanntes „Tweed“-Muster entsteht. Im weiteren Verlauf der Entmischung entstehen entmischte Lamellen nach "100".

Im Verlauf des *dritten Stadiums* der Entmischung lösen sich die Lamellen nach "100" wieder auf. Über Zwischenstufen bilden sich schließlich entmischte Lamellen nach "001". Die Wellenlängen der Lamellen nach "001" sind während des letzten Entmischungsstadiums nahezu konstant. Der Beginn der Vergrößerung macht sich durch einen deutlichen Anstieg der Wellenlänge der Lamellen nach "001" bemerkbar.

Unter isothermen Bedingungen von 1200 und 1300 °C war die Entmischung deutlich früher abgeschlossen. Es konnten aber keine prinzipiellen Unterschiede zum Verlauf der Entmischung bei 1100 °C festgestellt werden. Bei den höheren Temperaturen wurden nur die Entmischungsstadien 2 und 3 beobachtet. Die Überlappung der Entmischungsstadien war aber deutlich größer.

Die beobachtete Vergrößerung der Entmischungslamellen nach "001" lief im Vergleich zu MCCALLISTER (1978) schneller ab. Das Ergebnis der vorliegenden Arbeit wird durch die Diplomarbeit von GROHE (1996) bestätigt. Die von MCCALLISTER (1978) beschriebene Vergrößerung lässt sich gleich gut mit einem kubischen und einem quadratischen Zeitgesetz beschreiben. Im Fall der vorliegenden Arbeit lässt sich die Vergrößerung der entmischten Lamellen deutlich besser mit einem kubischen Gesetz beschreiben. Die Anwendung eines quadratischen Zeitgesetzes nach BRADY (1987) und CLINE (1971) lässt sich dennoch am ehesten begründen. Neben den Lamellen nach "001" wurden in einigen Proben auch vergrößerte Lamellen nach "100" beobachtet. Ihre Häufigkeit nimmt allerdings

mit zunehmender Temperatur ab. Der Entmischung der Lamellen nach "100" scheint ebenfalls ein spinodaler Mechanismus zugrunde zu liegen.

Die Untersuchung der gekühlten Proben erbrachte ein unerwartetes Ergebnis. Nach den Kühlexperimenten wurden fast nur entmischte und vergrößerte Lamellen nach "100" gefunden. Wenn in einer Probe zusätzlich Stellen mit Lamellen nach "001" beobachtet wurden, sind diese meist über einen Übergangsbereich mit Gebieten verbunden, in denen nur Lamellen nach "100" auftreten. In dem Übergangsbereich überlagern sich Lamellen nach "100" mit solchen nach "001". Eine Probe zeigte ein „Tweed“-Muster, wie es auch in isotherm getemperten Proben beobachtet wurde. Das zusätzliche Tempern bei 1200 °C von Proben, die Lamellen nach "100" enthielten, bewirkte weder eine Änderung der Entmischungsrichtung noch eine Vergrößerung der Lamellen. Zusätzliches Tempern bei 1200 °C der Probe, die ein „Tweed“-Muster aufwies, führte zur Ausbildung von Lamellen nach "001". Zusätzliches Tempern bei 1300 °C führte auch bei Proben, die Lamellen nach "100" enthielten, zur Ausbildung von Lamellen nach "001". Lamellen nach "100" wurden dann nicht mehr beobachtet. Eine größere Zahl der untersuchten Proben wies Besonderheiten auf (nur Diopsidphase, keine Anzeichen für Entmischung, etc.), die in isotherm getemperten Proben niemals beobachtet wurden. Das Ausgangsmaterial für die Kühlexperimente stammte aus dem Hochdruckexperiment Nr. 9 (HDE9). Die Charakterisierung mittels TEM ergab, dass es sich analog zum Ausgangsmaterial aus dem Hochdruckexperiment Nr. 7 (HDE7) überwiegend um eine Phase in $P2_1/c$ -Struktur (Pigeonit) handelt.

Die folgenden einleitenden Abschnitte geben einen Überblick über theoretische Grundlagen und bisherige Untersuchungen. Der erste Abschnitt gibt eine Einführung in die Meteoritenklasse der Chondrite und referiert Versuche, Kühlgeschwindigkeiten von Chondren zu ermitteln. Der zweite Abschnitt widmet sich den Klinopyroxenen. Er bietet einen Überblick über die Kristallstruktur, die Kristallchemie und das Phasendiagramm im eisenfreien System. Außerdem werden einige Arbeiten aufgeführt, in denen Mikrostrukturen von Pyroxenen untersucht wurden. In den letzten beiden Abschnitten der Einleitung werden wichtige theoretische Grundlagen der Entmischung und der Vergrößerung zusammengefasst.

1.2 Chondrite und Chondren

Meteorite werden in drei Gruppen eingeteilt: Stein-, Steineisen- und Eisenmeteorite. Die Gruppe der Steinmeteoriten wird weiter unterteilt in undifferenzierte Chondrite und die Achondrite. Achondrite sind differenzierte magmatische Gesteine. Die meisten Meteorite stammen von Asteroiden. Einige stammen vom Mond und von einigen wird angenommen, dass sie vom Mars stammen. Rund 90 % der bis 1994 bekannten Meteorite bestehen zur Hauptsache aus Silikaten und werden deshalb zur Gruppe der Steinmeteoriten gezählt (SHEARER et al., 1999). Davon wurden rund 96 % seit ihrer Entstehung nicht mehr als Ganzes bis auf ihre Solidustemperatur erhitzt. Sie bilden die Gruppe der Chondrite. Die charakteristischen Bestandteile der Chondrite sind kugelförmige Gebilde die aus Eisen-Magnesium-Silikaten bestehen und Anzeichen dafür zeigen, dass sie aus einer Schmelze entstanden. Im solaren Nebel waren vermutlich punktuelle starke Aufheizereignisse für die Schmelzbildung verantwortlich (z.B. BREARLY & JONES, 1999). Die Größe der sogenannten Chondren (griech.: chondros = Korn) schwankt zwischen einigen Mikro- und 2 bis 3 Millimetern. Die Chondren sind in eine mehr oder weniger feinkörnige Matrix eingebettet. Der Anteil der Matrix kann bis zu 99 Vol.% betragen. Chondrite werden primär aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung in die Gruppen der kohligen (C-), der gewöhnlichen, der Enstatit- und der rumurutiähnlichen (R-) Chondrite eingeteilt. Noch nicht allgemein akzeptiert ist Gruppe der kagangariähnlichen (K-) Chondrite.

Die kohligen (C-) Chondrite unterteilen sich aufgrund von Unterschieden in der chemischen Zusammensetzung und in den Oxidationszuständen weiter in die Gruppen CI, CM, CR, CV, CO, CK und CH (z.B. BREARLY & JONES, 1999). Die Buchstaben, die an das C angefügt werden, sind Abkürzungen für bestimmte Meteorite, die diesen Klassen angehören. Das V steht zum Beispiel für den Meteoriten Vigarano (Italien). Der CV-Klasse gehört auch der Meteorit Allende an. Zur Berücksichtigung von sekundären Alterationen wurden von VAN SCHMUS und WOOD (1967) petrologische Typen eingeführt. Die Einteilung von VAN SCHMUS und WOOD (1967) in 5 Typen wurde in den folgenden Jahren weiterentwickelt, so dass mittlerweile 6 bis 7 petrologische Typen unterschieden werden. Dem petrologischen Typ 3 wird primitives Material zugerechnet, das weder durch wässrige Lösungen noch thermisch beeinflusst wurde. Die petrologischen Typen 2 bis 1 zeigen eine zunehmende Veränderung aufgrund von wässrigen Lösungen an. Die Typen 4 bis 7 zeigen einen steigenden Grad der thermischen Metamorphose an. Neben den genannten Klassifi-

kationen werden die Meteorite zusätzlich aufgrund unterschiedlicher Grade der Schockmetamorphose und der Stärke der Verwitterung, die nach dem Fall auf die Erde einsetzte, in weitere Klassen unterteilt.

Die Hauptkomponenten der Chondrite sind in der Regel die Chondren, die Einschlüsse und die Matrix. Der Anteil der Chondren beträgt bei den gewöhnlichen und den Enstatit-Chondriten bis zu 80 Vol.-%. Bei den CI-Chondriten beträgt der Anteil der Chondren viel weniger als 1 Vol.-%. Bei den übrigen kohligen Chondriten schwankt der Anteil zwischen 15 und 70 Vol.-%. Der Anteil der Einschlüsse schwankt zwischen 0,1 und 10 Vol.-%. Dazu zählen refraktäre und mafische Einschlüsse von Hochtemperatur-Mineralen. Das sind zum Beispiel die Ca-Al-reichen Einschlüsse (CAI). Die Matrix, deren Anteil zwischen 2 und 99 Vol.-% schwankt, besteht aus einer feinkörnigen Mischung von Silikaten, Oxiden, Metallen, Sulfiden und organischen Verbindungen. In der Matrix vieler Chondrite sind außerdem grobkörnige opake Metall- und Sulfid-Partikel verteilt.

Einen detaillierten Einblick in die Meteoritenkunde und die Klassifikation der Meteorite findet man bei DODD (1981), WASSON (1985), KERRIDGE und MATTHEWS (1988) und PAPIKE (1999).

Eine Frage ist bis heute Thema kontroverser Diskussionen: Wie und unter welchen thermischen Bedingungen entstanden Chondren? Allgemein akzeptiert ist lediglich die Aussage, dass sie vor oder während der Akkretion der Meteoritenmutterkörper im solaren Nebel aus Schmelztropfen entstanden sind (z.B. GROSSMAN, 1988 und HEWINS et al., 1996). Trotzdem bleiben sowohl die Wärmequelle als auch der Bildungsprozess im Unklaren. Nichtsdestoweniger gelang es in experimentellen Arbeiten, synthetische „Chondren“ herzustellen, deren Textur und Mineralogie ihren natürlichen Vorbildern entsprechen (z.B. TSUCHIYAMA et al., 1980; HEWINS, 1983, 1988; LOFGREN, 1983, 1989, 1994; LOFGREN & RUSSEL, 1986; LOFGREN & LANIER, 1990; CONNOLLY & HEWINS, 1991; HEWINS & CONNOLLY, 1994). Diese Experimente haben dazu beigetragen, die natürlichen Bildungsbedingungen von Chondren abzuschätzen (z.B. Temperatur, Sauerstoffgasazität, Abkühlungsgeschwindigkeit).

Zur Bestimmung von Abkühlgeschwindigkeiten bieten sich unterschiedliche Ansatzpunkte. Einige dieser Ansätze werden in Tabelle 1.1 gezeigt.

WEINBRUCH et al. (1998) wiesen nach, dass das untere Limit der Kühlgeschwindigkeit von 100 °C/h aus der Arbeit von HEWINS (1987), nur ein Artefakt ist, dass durch einen

experimentell bedingten Eisenverlust hervorgerufen wird. Wie WEINBRUCH et al. (1998) zeigen, kann das untere Limit durchaus weniger als 10 °C/h betragen.

Arbeit	Beschreibung	Kühlgeschwindigkeit	Gültigkeit im Temperaturbereich
Ergebnisse aus dynamischen Kristallisationsexperimenten:			
HEWINS (1987)	Untersuchung von Fe-Mg-Zonierungsmustern in Olivin	100-2000 °C/h	zwischen Solidus und Liquidus
WEINBRUCH et al. (1998)	Überprüfung und Korrektur von HEWINS (1987)	weniger als 10-2000 °C/h	
JONES & LOFGREN (1993)	Untersuchung von Zonierungsprofilen in Olivin	5-100 °C/h	zwischen Solidus und Liquidus
Weitere Ansätze:			
ALEXANDER (1994)	Ermittlung von Spurenelementverteilungen zwischen Olivin, Klinopyroxen, Orthopyroxen und einer Schmelze	1000 °C/h oder schneller	zwischen Solidus und Liquidus
DONALDSON (1976)	Abhängigkeit der Morphologie von Olivin von der Abkühlgeschwindigkeit	50 °C/h oder langsamer	zwischen Solidus und Liquidus
Untersuchung der Mikrostrukturen von Mineralphasen in Chondren:			
WATANABE et al. (1985)	Kinetik der Vergrößerung von Entmischungslamellen in Klinopyroxenen	einige 10 °C/h	unterhalb des Solidus
KITAMURA et al. (1983)	Kinetik der Vergrößerung von Entmischungslamellen in Klinopyroxenen	einige 10 °C/h	unterhalb des Solidus
WEINBRUCH & MÜLLER (1995)	Rechnerische Modellierung: Isotherme Vergrößerungsraten von Entmischungslamellen in Klinopyroxenen wurden entlang verschiedener Temperatur-Zeit-Pfade integriert. Aus der Vergrößerung von Anti-phasendomänen in Ca-reichem Plagioklas	2-25 °C/h	1200 und 1350 °C
		3-30 °C/h	

Tab. 1.1: Beispiele für verschiedene Ansätze zur Bestimmung der Abkühlgeschwindigkeiten von Chondren.

Die isothermen Vergrößerungsraten von Entmischungslamellen in Klinopyroxenen, die von WEINBRUCH und MÜLLER (1995) entlang verschiedener Temperatur-Zeit-Pfade integriert wurden, stammen aus der Arbeit von MCCALLISTER (1978), der die isotherme

Vergrößerung von Pigeonit/Diopsid-Entmischungslamellen nach "001" in eisenfreiem Klinopyroxen untersuchte.

Die Ermittlung von unterschiedlich schnellen Abkühlgeschwindigkeiten mit einer Gültigkeit für verschiedene Temperaturintervalle könnte ein Hinweis auf nichtlineare Abkühlung sein. Yu et al. (1996) setzten einen nichtlinearen Kühlprozess voraus und ermittelten Kühlgeschwindigkeiten aus dem Verlust von volatilen Elementen (Na und S). Nach Yu et al. (1996) entstanden während eines Kühlprozesses mit Geschwindigkeit von ~ 5000 °C/h im Bereich der Liquidustemperatur, der sich im Verlauf der Kühlung auf ~ 500 °C/h verlangsamte, chondrenähnliche Gebilde.

1.3 Pyroxene

Pyroxene sind Ino- oder Kettensilikate mit Zweiereinfachketten. Die allgemeine chemische Formel lautet $XY[Z_2O_6]$ (z.B. CAMERON & PAPIKE, 1980). X steht stellvertretend für die „großen“ Kationen Na, Ca, Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg oder Li. Y kann sowohl von „großen“ (Mn^{2+} , Fe^{2+}) als auch von „kleinen“ Kationen (Mg, Fe^{3+} , Al, Cr (meist Cr^{3+}), Ti (meist Ti^{4+})) besetzt werden. Z repräsentiert Si oder Al. Die Zusammensetzung der meisten Pyroxene, die in der Natur gefunden werden, kann im Pyroxentrapez mit den Endgliedern Enstatit ($Mg_2Si_2O_6$), Ferrosilit ($Fe_2Si_2O_6$) sowie Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) und Hedenbergit ($CaFeSi_2O_6$) dargestellt werden. Die Ca-reichen Pyroxene sind von den Ca-armen Pyroxenen durch eine Mischungslücke getrennt. Einen Überblick über die Nomenklatur der Pyroxene, auch über nicht mehr gebräuchliche Namen, geben unter anderem DEER et al. (1978) und MORIMOTO (1988).

Die Pyroxene lassen sich in zwei große Gruppen einordnen. Die monoklinen Klinopyroxene, die hauptsächlich in den Raumgruppen $C2/c$ (Diopsid-Struktur) und $P2_1/c$ (Pigeonit-, Klinoenstatit-Struktur) vorliegen, und die orthorhombischen Orthopyroxene, die vorwiegend in den Raumgruppen $Pbca$ und $Pbcn$ auftreten.

In der Struktur der Pyroxene wechseln sich Schichten ab, die entweder von Tetraederketten oder von Oktaederbändern aufgebaut werden. Alle Tetraeder sind über zwei Ecken mit anderen Tetraedern verbunden und bilden Ketten mit Zweierperiodizität. Die Oktaederschich-

ten enthalten Kationenplätze, die 6- bis 8-fach koordiniert sind. Die obengenannten X-Gitterplätzen (M2) sind 6- bis 8-fach koordiniert, die Y-Gitterplätze (M1) sind 6-fach koordiniert. Die Z-Gitterplätze (T) sind tetraedrisch koordiniert.

Die orthorhombischen und monoklinen Symmetrien der Pyroxene unterscheiden sich aufgrund verschiedener Stapelfolgen der Oktaeder- und Tetraederschichten.

Auch die $P2_1/c$ - und die $C2/c$ -Strukturen der Klinopyroxene unterscheiden sich aufgrund unterschiedlicher Stapelfolgen. In der $C2/c$ -Raumgruppe sind alle Tetraederketten in den Schichten symmetrisch äquivalent. In der $P2_1/c$ -Raumgruppe gibt es hingegen zwei symmetrisch unterschiedliche Tetraederketten. Die Schichten werden aber immer nur von symmetrisch äquivalenten Tetraederketten aufgebaut. In der Pigeonitstruktur wechseln sich also zwei Schichttypen ab, die jeweils symmetrisch äquivalente Tetraederketten enthalten (CAMERON & PAPIKE, 1980). Die Abbildungen 1.1 zeigt eine Darstellung der Pigeonit-Struktur ($P2_1/c$).

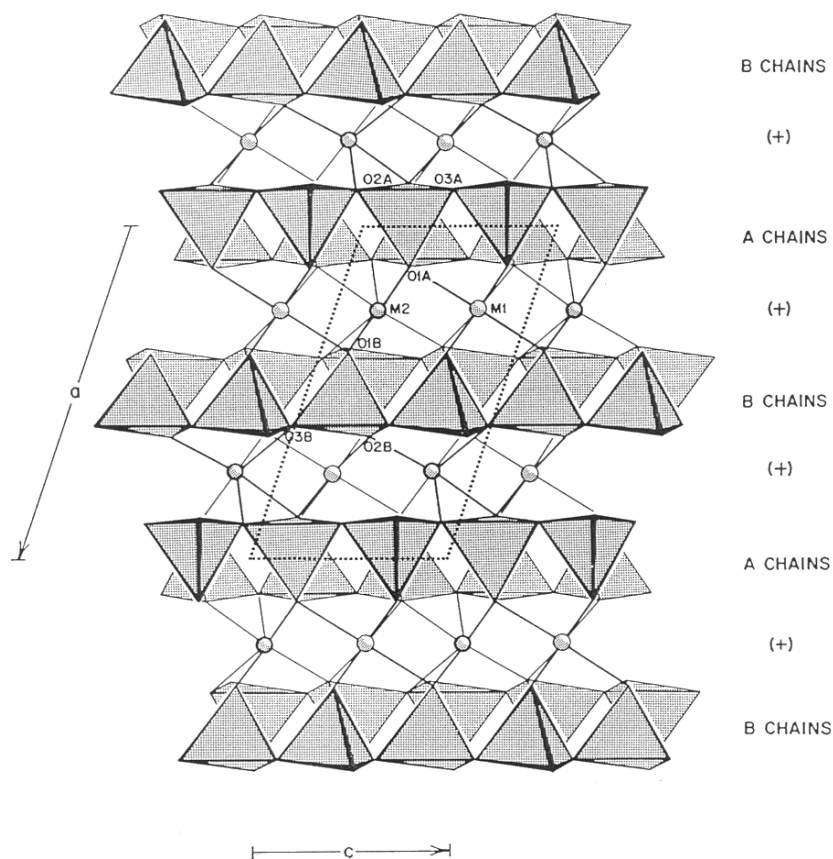


Abb. 1.1: Darstellung der Pigeonit-Struktur ($P2_1/c$) über die zeichnerische Wiedergabe der Tetraederschichten sowie der Kationen (übernommen aus BURNHAM, 1966). Projektion auf die (010)-Ebene.

Es gibt verschiedene Darstellungsarten für die Pyroxenstruktur. Eine Form wird in Abbildung 1.1 gezeigt. Es ist die Strukturdarstellung über die zeichnerische Wiedergabe der Tetraederschichten sowie der Kationen. Mit Hilfe dieser Strukturdarstellung können TEM- und hochaufgelöste TEM- (HRTEM: high resolution TEM) Aufnahmen interpretiert werden, auf denen Netzebenen abgebildet sind.

Eine weitere Form der Strukturdarstellung ist die Wiedergabe über sogenannte „idealized beams“ oder „I-beams“ (PAPIKE et al., 1973). Die Pyroxenstruktur wird hier mittels der zeichnerischen Wiedergabe von Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder-Einheiten dargestellt (Abb. 1.2). Zusätzliche Symbole innerhalb der gezeichneten „I-beam“-Einheiten geben Informationen über die Symmetrie und die Orientierung individueller Koordinationspolyeder und Silikatketten.

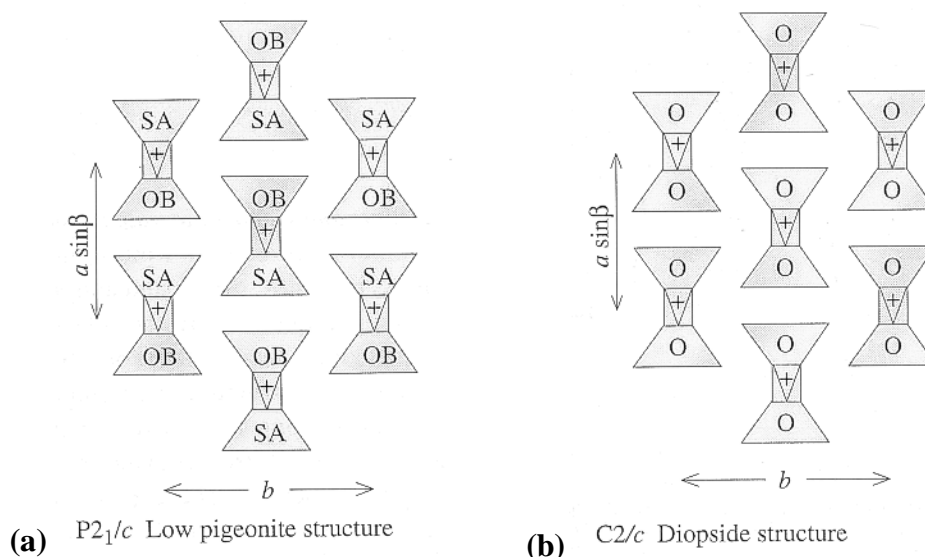


Abb. 1.2: Darstellung der Pigeonit- ($P2_1/c$) (a) und der Diopsid- Struktur ($C2/c$) (b) über die zeichnerische Wiedergabe von „I-beams“ (übernommen aus PUTNIS, 1992; S. 157).

Eine dritte Art der Strukturdarstellung ist die zeichnerische Wiedergabe von Oktaeder- und Tetraederschichten ohne die Darstellung einzelner Atome. Besonders gut werden die unterschiedlichen Kippwinkel der Tetraeder in den Tetraederketten dargestellt, wie sie in den verschiedenen Raumgruppen der Pyroxene vorliegen (THOMPSON, 1970). Als Beispiel für diese Darstellungsart werden in Abbildung 1.3 (a) und (b) die Hoch- ($C2/c$) und die Tieftemperaturform ($P2_1/c$) von Pigeonit gezeigt.

Bei tiefen Temperaturen, auch bei Raumtemperatur, kommt Pigeonit in der Raumgruppe $P2_1/c$ vor (Abb. 1.3). Bei hohen Temperaturen kommt es zu einer displaziven Umwandlung in die Raumgruppe $C2/c$ (wie Diopsid). Alle Tetraederketten sind dann symmetrisch äquivalent. Die Temperatur, bei der diese Phasenumwandlung auftritt, hängt sehr stark von der Zusammensetzung des Pigeonits ab. Sie liegt in der Größenordnung von einigen hundert °C. Beim Abkühlen kommt es wieder zu einer Umwandlung in die $P2_1/c$ -Raumgruppe. Die $C2/c$ -Raumgruppe ist nur oberhalb der Umwandlungstemperatur stabil. Auch durch Abschrecken kann sie nicht erhalten werden (z.B. SMITH, 1969; SMYTH, 1969; MORIMOTO & TOKONAMI, 1969). Die Umwandlung der symmetrisch äquivalenten Ketten beginnt an unterschiedlichen Stellen im ganzen Kristall. Dabei bilden sich Domänen, an deren Grenzen Schichten mit symmetrisch äquivalenten Tetraederketten nebeneinander vorliegen. Der Vektor $\frac{1}{2}(a+b)$, der diese Antiphasendomänen (APD: **ant**iphase **d**omains) beschreibt, entspricht genau dem Verlust an Translationssymmetrie, der beim Übergang vom basiszentrierten zum primitiven Bravaisgittertyp auftritt. CARPENTER (1979) untersuchte APDs in Pyroxenen mittels der TEM und gibt einen Überblick über die Morphologien von APDs.

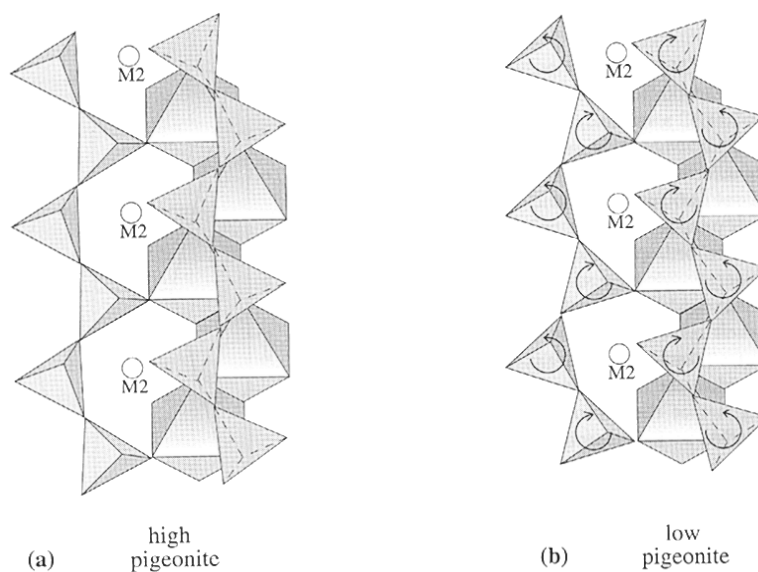


Abb. 1.3: Darstellung der Hoch- und Tieftemperaturform von Pigeonit durch die zeichnerische Wiedergabe von Oktaedern und Tetraedern. Hoch-Pigeonit (a) hat die Raumgruppe $C2/c$ und Tief-Pigeonit (b) $P2_1/c$ (übernommen aus PUTNIS, 1992; S. 153).

Der synthetische eisenfreie Pyroxen, der innerhalb der vorliegenden Arbeit untersucht wurde, liegt im Pyroxentrapez zwischen den Endgliedern Diopsid und Enstatit. Er hat eine

intermediäre Zusammensetzung (etwa $\text{Di}_{54,1}\text{En}_{45,9}$). Das Phasendiagramm der eisenfreien Pyroxene, das aus LONGHI und BOUDREAU (1980) übernommen wurde und in Abbildung 1.4 dargestellt ist, wurde zwar innerhalb vieler Arbeiten systematisch untersucht, ist aber immer noch nicht vollständig aufgeklärt (z.B. BOYD & SCHAIRER, 1964; KUSHIRO, 1972; LONGHI & BOUDREAU, 1980; CARLSON, 1988). Besondere Aufmerksamkeit wurde dem Stabilitätsfeld von Pigeonit gewidmet (z.B. KUSHIRO & YODER, 1970; YANG & FOSTER, 1972). Eine Frage ist entscheidend: Bis zu welcher Temperatur ist das Minimum der Pigeonitstabilität ausgedehnt?

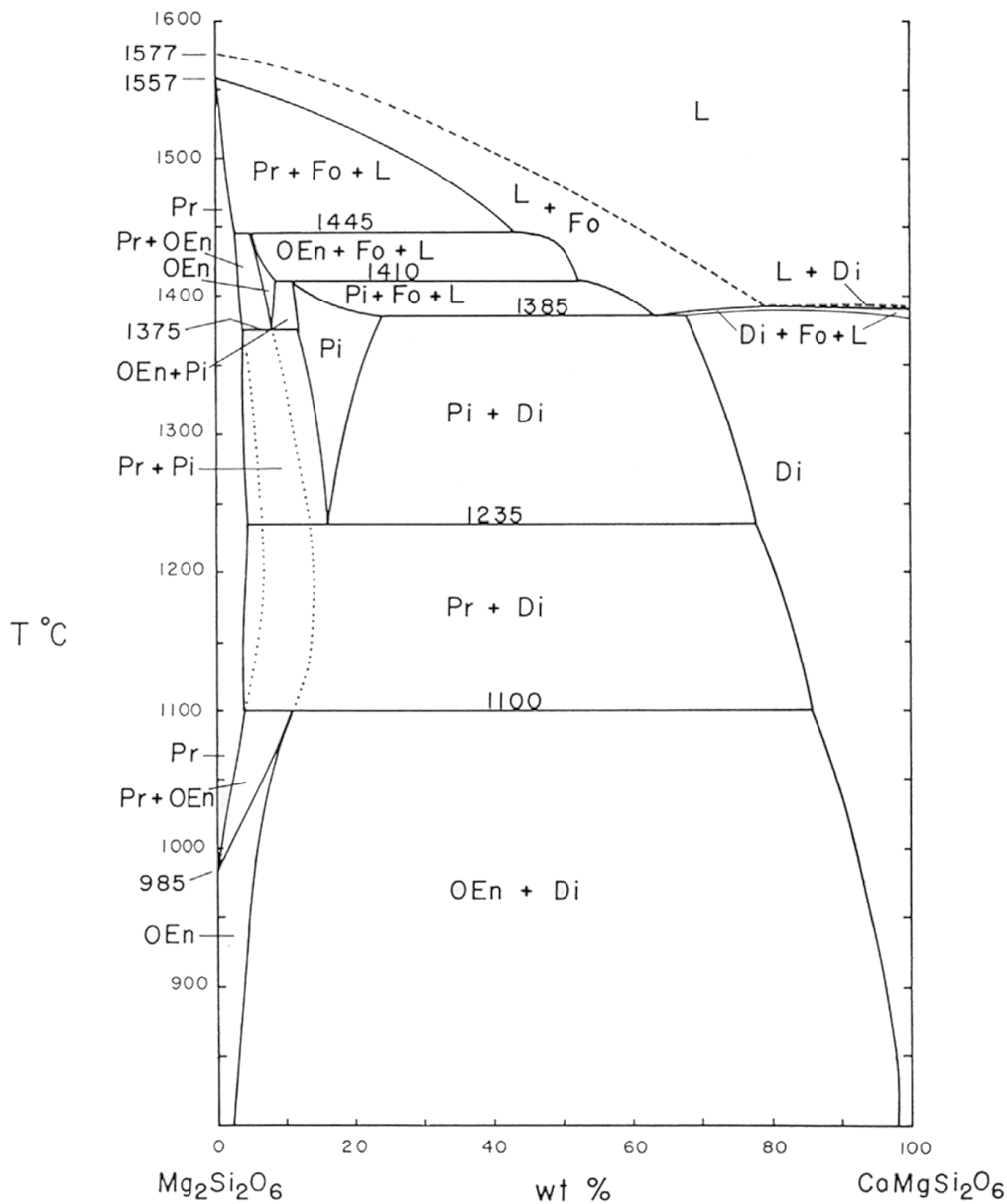


Abb. 1.4: Phasendiagramm der eisenfreien Pyroxene bei Atmosphärendruck (übernommen aus LONGHI & BOUDREAU, 1980).

MCCALLISTER und YUND (1975, 1977) untersuchten drei eisenfreie intermediäre bis Mg-reiche Klinopyroxene, die in Diopsidstruktur vorlagen. Die beiden Klinopyroxene, die den kleinsten Mg-Gehalt aufwiesen, entmischten in eine Diopsid- und eine Pigeonitphase. Die Entmischung konnte bis zu minimalen Temperaturen von ca. 1050 °C beobachtet werden. Aus dem oberen Temperaturlimit der Entmischung leiteten sie den kohärenten Solvus für diese Entmischung ab. In Abbildung 1.5 ist die Lage des abgeleiteten Solvus im Phasendiagramm eingezeichnet. Dieser kohärente Solvus steht im Widerspruch zu $Mg_2Si_2O_6$ - $CaMgSi_2O_6$ -Phasendiagrammen (z.B. KUSHIRO, (1972); LONGHI & BOUDREAU, 1980). Diese Phasendiagramme beinhalten nach MCCALLISTER und YUND (1977) wahrscheinlich nur spannungsfreie Solvi. Sie schlugen eine genauere Untersuchung dieses Systems unter der Berücksichtigung kohärenter Solvi vor. TULLIS und YUND (1979) berechneten kohärente Solvi für Entmischungen parallel (100) und (001) für eisenfreie Klinopyroxene.

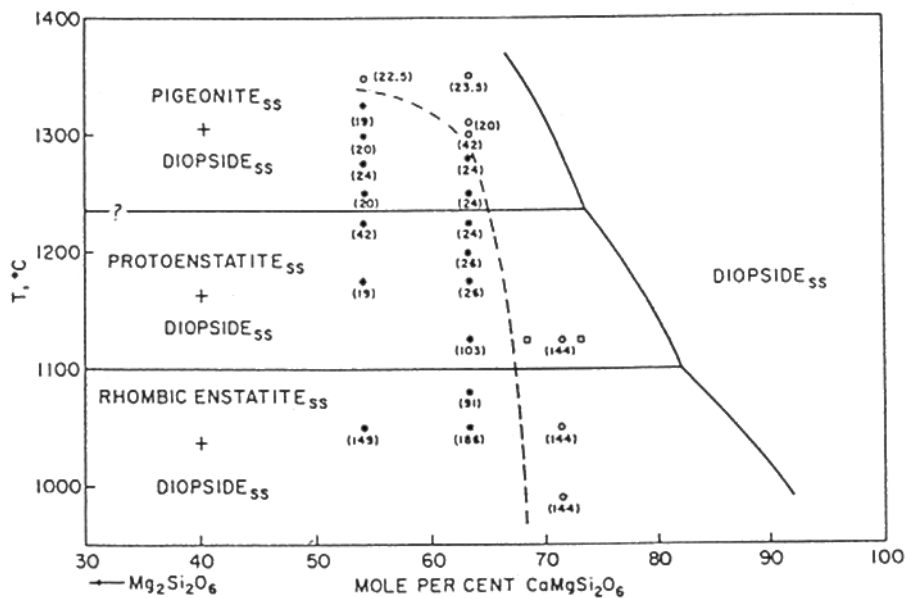


Abb. 1.5: Lage des Solvus (gestrichelte Linie) von Pigeonit im Phasendiagramm (übernommen aus MCCALLISTER & YUND, 1977). Proben mit Zusammensetzungen, die links vom Solvus liegen, weisen lamellare Entmischungen auf.

Im Phasendiagramm nach LONGHI & BOUDREAU (1980) ist Pigeonit nur bis zu Temperaturen von maximal ca. 1250 °C stabil. Bei tieferen Temperaturen besteht eine Mischungslücke zwischen Protoenstatit und Diopsid. Das Umwandlungsverhalten von Protoenstatit zu Klino- und Orthoenstatit ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Klinoenstatit hat

die gleiche Raumgruppe wie Pigeonit. Nach MÜLLER et al. (1995) kann Klinoenstatit von Pigeonit aufgrund der fehlenden APD unterschieden werden.

Die Druckabhängigkeit der Mischungslücke wurde zum Beispiel von NICKEL und BREY (1984) untersucht. Sie ermittelten Daten in einem Druckbereich zwischen Atmosphärendruck und 60 kbar. Diese Daten wurden in der vorliegenden Arbeit benötigt, um den Druck- und Temperaturbereich abzuschätzen, der zur Herstellung des einphasigen Ausgangsmaterials im Pressenexperiment nötig war.

Die Mikrostrukturen der Klinopyroxene sind das Thema einer sehr großen Anzahl von Veröffentlichungen. BUSECK et al. (1980) geben einen Überblick über diese Subsolidusphänomene. Zur Untersuchung von Entmischungsstrukturen in Klinopyroxenen bieten sich vor allem die TEM und die HRTEM als gut geeignete Methoden an (Tab. 1.2).

Diese Arbeiten ergeben, dass die Entmischung der Klinopyroxene nahezu parallel bestimmter Gitterebenen abläuft. Die bevorzugte Entmischungsrichtung wird von allen Arbeiten übereinstimmend als nahezu parallel zu den kristallographischen (001)-Ebenen beschrieben. Eine große Zahl der genannten Arbeiten beschreibt außerdem Entmischungen nahezu parallel zu den kristallographischen (100)-Ebenen. ROBINSON et al. (1971) bezeichneten diese Entmischungen, die nicht exakt parallel zu den kristallographischen Ebenen verlaufen, auch als Entmischungen nach "100" oder nach "001". Einige Arbeiten beschreiben S-förmige Lamellen, deren Entmischungsrichtung sich von "001" zu "100" ändert. Beim Auftreten von „Tweed“-Mustern werden feine Lamellen oder modulierte Strukturen in beiden Entmischungsrichtungen beobachtet.

Für die Bevorzugung der Entmischungsrichtung nach "001" in den Klinopyroxenen gibt es verschiedene Erklärungsansätze, die sich auf die Minimierung der Grenzflächenenergie zurückführen lassen. Die Verzerrungsenergien von Entmischungen parallel (100) und (001) wurden in Klinopyroxenen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen bestimmt. Tabelle 1.3 gibt eine Übersicht über diese Arbeiten.

Die Unterschiede in den Verzerrungsenergien sind zumindest bei MORIMOTO und TOKONAMI (1969) nicht sehr groß. Eine starke Übersättigung des Mischkristalls oder axialer Druck könnte eine Stabilisierung beider Entmischungsrichtungen zur Folge haben. ROBINSON et al. (1971 und 1977) sowie JAFFE et al. (1975) ermittelten über eine graphische Methode optimale Phasengrenzen. Die Entmischungsrichtung ergibt sich aus der Änderung der Gitterkonstanten mit Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung.

Arbeit	lun.	met.	ter.	syn.	S-förmige Lamellen	E oder L nach		Tweed-Muster
						“001“	“100“	
LALLY et al. (1975)	X					X	X	X
NORD et al. (1976)	X					X	X	X
CHRISTIE et al. (1971)	X					X		X
CHAMPNESS & LORIMER (1971)	X					X		X
WATANABE et al. (1985)		X				X	X	
TÖPEL-SCHADT & MÜLLER (1985)		X				X	X	X
MÜLLER (1993)		X				X		
MÜLLER (1991) & MÜLLER et al. (1994)		X				X	(X)	
SKROTZKI et al. (1991)			X		X	X	X	
RIETMEIJER & CHAMPNESS (1982)			X		X	X	X	
COPLEY et al. (1973)			X			X		
KITAMURA et al. (1981)			X		X	X	X	
MCCALLISTER & NORD (1981)			X			X	(X)	
LIVI & VEULEN (1989)			X		X	X	X	
MCCALLISTER & YUND (1977)				X		X		
MCCALLISTER (1974 & 1978)				X		X		
GROVE (1982)	X			X		X	X	X
RIED & FUESS (1986)				X		X	X	X
FEUER et al. (1989 & 1991)				X	X	X	X	X

Tab. 1.2: Beispiele für TEM- und HRTEM-Arbeiten, die Mikrostrukturen in Klinkopyroxenen untersuchten. Es handelt sich um Arbeiten an lunaren (lun.), meteoritischen (met.), terrestrischen (ter.) und synthetischen (syn.) Proben. Einige Arbeiten berichten von S-förmigen Lamellen mit einem Übergang von der Entmischungsrichtung nach “001“ hin zur Entmischungsrichtung nach “100“. Andere Arbeiten berichten von Entmischungen oder Lamellen (E oder L) nach “100“ und/oder nach “001“. Einige Arbeiten berichten auch von „Tweed“-Mustern. (X) bedeutet, dass nur ein sehr kleiner Anteil beobachtet wurde.

Unter verschiedenen Druck- und Temperaturbedingungen ergeben sich je nach der Zusammensetzung unterschiedliche Ebenen, die eine exakte Gitterpassung der entmischten Phasen ermöglichen. Diese Ebenen sind nicht an kristallographische Ebenen gebunden. Das Modell bietet einen Erklärungsansatz für die Abweichungen der Entmischungsrichtungen nach “001“ und nach “100“ vom exakt parallelen Verlauf zu den kristallographischen Ebenen (001) und (100).

Arbeit	Klinopyroxen	Verzerrungsenergie parallel (100)	Verzerrungsenergie parallel (001)
TULLIS & YUND (1979)	eisenfrei	1,06 Kcal/mol	0,65 Kcal/mol
MORIMOTO & TOKONAMI (1969)	Ferroaugit / Ferropigeonit	0,04 Kcal/mol	0,02 Kcal/mol
FEUER et al. (1991)	eisenhaltig	0,38 kJ/mol	0,63 kJ/mol

Tab. 1.3: Übersicht über Arbeiten, die die Verzerrungsenergien der Grenzflächen parallel (100) und (001) von Entmischungen in Klinopyroxenen bestimmten.

Es gibt nur wenige Arbeiten, deren Ziel die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in Klinopyroxenen war. Die größten Diffusionsgeschwindigkeiten in der Klinopyroxenstruktur erwartet man parallel der c-Achse, da hier große Gitterabstände auftreten. Die Diffusion der Kationen in den Oktaederschichten ist geschwindigkeitsbestimmend. MCCALLISTER et al. (1979) untersuchten die Selbstdiffusion von Ca in praktisch eisenfreiem (1 Mol.-% Fe) Diopsid. Für diese Experimente wurde radioaktives ^{45}Ca verwendet. Es wurde festgestellt, dass die Diffusionsgeschwindigkeit parallel zur c-Achse am größten ist. Innerhalb einer weiteren Arbeit (BRADY & MCCALLISTER, 1983) wurden Diffusionskoeffizienten aus der Homogenisierungsgeschwindigkeit von Entmischungslamellen bei hohen Temperaturen abgeleitet. Gefüge mit entmischten Lamellen nach “001“ wurden über die Solvustemperatur erhitzt. Auch hier wurden Diffusionskoeffizienten für die Diffusion parallel zur c-Achse ermittelt. RIETMEIJER (1983) berechnete Ca-(Mg-Fe) Interdiffusionskoeffizienten aus Zonierungen in Ca-armen Klinopyroxen.

1.4 Entmischung und Klinopyroxene

1.4.1 Keimbildung und Wachstum versus spinodale Entmischung

GIBBS unterschied schon 1875 (zitiert in GIBBS, 1961) zwei Mechanismen, über die Entmischungen ablaufen.

Der erste Mechanismus beruht auf der Bildung von Keimen und deren Wachstum. Während der Entmischung entstehen in der ursprünglich homogenen Phase Schwankungen der chemischen Zusammensetzung, die nur eine *kleine* Wellenlänge, aber eine *große* Amplitude erreichen. Sofort nach Beginn der Entmischung können zwei deutlich getrennte Phasen unterschieden werden. Die Keimbildung kann sowohl heterogen als auch homogen sein. Bei der heterogenen Keimbildung entstehen die Keime an ungleichmäßig verteilten Baufehlern im Wirtsgitter (z.B. Korngrenzen oder Versetzungen). Dadurch wird die Keimbildungsenergie reduziert. Bei der homogenen Keimbildung können die meist kohärenten Keime mit der gleichen Wahrscheinlichkeit an beliebigen Stellen des Wirtsgitters entstehen. Der homogene Prozess ist energetisch ungünstiger als der heterogene. Bei Beginn der Keimbildungsphase sind die Keime zumindest semikohärent, da inkohärente Keime eine höhere Grenzflächenenergie aufweisen.

Der zweite Mechanismus unterscheidet sich von der Entmischung über Keimbildung und Wachstum dadurch, dass die Schwankungen der chemischen Zusammensetzung eine *kleine* Amplitude und eine *große* Wellenlänge haben. Die Wellenlänge ist jedenfalls groß im Vergleich zu den interatomaren Abständen (WAGNER & KAMPMANN, 1991). Diesen Prozess nannte GIBBS spinodale Entmischung. Das Konzept von GIBBS wurde von CAHN (1961, 1966, 1968) und HILLIARD (1970) weiterentwickelt.

Während der spinodalen Entmischung werden die Amplituden der Fluktuationen der chemischen Zusammensetzung, die zunächst sehr klein sind, immer größer, bis sie die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphase erreichen. Zu Beginn der spinodalen Entmischung ist es nicht möglich, die entmischten Phasen eindeutig voneinander zu unterscheiden, da sich die Kristallstruktur der homogenen Ausgangsphase zunächst nicht ändert. Im weiteren Verlauf der spinodalen Entmischung entstehen an beliebigen Stellen im Mischkristall Ausscheidungen, die vollständig kohärent sind und diffuse Grenzflächen haben. Kristallbaufehler haben im Vergleich zur Entmischung über Keimbildung und Wachstum nur einen geringen Einfluss auf die Verteilung der entmischten Phase, da ihre Dimensionen im Vergleich zu den Fluktua-

tionen der chemischen Zusammensetzung meist zu groß sind (CAHN, 1968). Die spinodale Entmischung ist beendet, wenn die entmischte Phase die chemische Zusammensetzung der Gleichgewichtsphase erreicht hat. Spinodal entmischte Partikel können dann aufgrund ihrer chemischen Zusammensetzung nicht mehr von Partikeln unterschieden werden die über einen Keimbildungsmechanismus entmischt sind.

1.4.2 Thermodynamik der Entmischung

Die treibende Kraft für einen Entmischungsprozess ist die Erniedrigung der freien Enthalpie ΔG beim Übergang einer metastabilen homogenen Phase vom Einphasenfeld in das Zweiphasenfeld. Bei der Entmischung über einen **Keimbildungsprozess** setzt sich ΔG aus einem negativen Volumenanteil, einem positiven Grenzflächenanteil und einem positiven Verzerrungsanteil zusammen. Diese Anteile beeinflussen die kritische Keimgröße und die Keimbildungsenergie. Die kritische Keimgröße und die Keimbildungsenergie werden von der Übersättigung bzw. der Unterkühlung beeinflusst. Mit steigender Übersättigung bzw. Unterkühlung sinkt die Keimbildungsenergie bzw. die kritische Keimgröße. Während der Entmischung verarmen die chemischen Elemente, die sich im Keim anreichern, in der direkten Umgebung des Keims sehr stark. Die Konzentration nimmt aber mit zunehmender Entfernung vom Keim wieder zu, so dass ein Konzentrationsgradient entsteht. Deshalb diffundieren diese Elemente aus gesättigten Bereichen entlang dem Konzentrationsgradienten (*bergab*-Diffusion). Abbildung 1.6 zeigt die stark vereinfachte Darstellung des Ablaufs der Keimbildung und des Keimwachstums sowie der spinodalen Entmischung.

Da während der **spinodalen Entmischung** nur diffuse Grenzflächen vorliegen, wird der positive Grenzflächenanteil von ΔG , der die Keimbildung beeinflusst, durch die positive Gradientenenergie ersetzt (CAHN, 1961). Die Gradientenenergie ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge der Fluktuationen und proportional zum Quadrat des Konzentrationsgradienten. Auch während der spinodalen Entmischung entsteht ein Konzentrationsgradient. Bei der spinodalen Entmischung kommt es allerdings zu einer Diffusion entgegen dem Diffusionsgradienten (*bergauf*-Diffusion) (Abb. 1.6). Der Grund für die *bergauf*-Diffusion ist im Prinzip der gleiche wie für die *bergab*-Diffusion bei der Entmischung über Keimbildung und Keimwachstum: Die entmischten Phasen haben eine geringere freie Enthalpie ΔG als die Mischphase. Bei der Entmischung über Keimbildung und Wachstum muss die Grenzflächenenergie

überwunden werden. Bei der spinodalen Entmischung muss die Gradientenenergie überwunden werden.

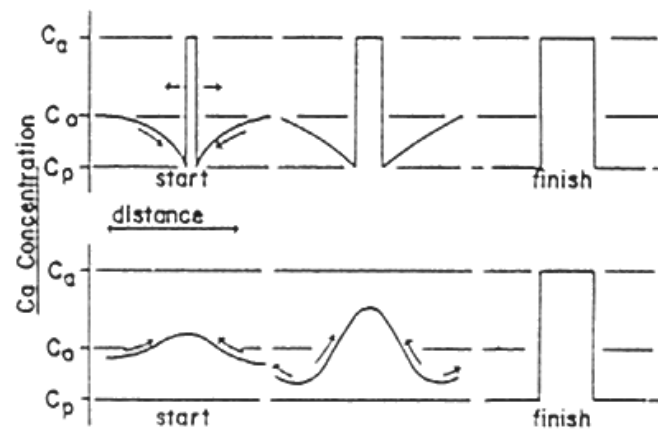


Abb. 1.6: Stark vereinfachte Darstellung des Ablaufs einer Entmischung über Keimbildung und Wachstum **(a)** im Vergleich zum Ablauf einer Entmischung über einen spinodalen Prozess **(b)** (übernommen aus CAHN, 1968)

Die entmischten Bereiche haben während der frühesten Stadien der spinodalen Entmischung die gleiche Kristallstruktur und sind kohärent. Es treten aber elastische Spannungen auf, die auf geringe Unterschiede in der Größe der Gitterparameter der beiden Phasen zurückzuführen sind. Der gesamte Anteil an elastischer Energie hängt von der Menge der entmischten Phase ab. Der Anteil der elastischen Energie bedingt die Verlagerung des chemischen Solvus und der chemischen Spinodalen, die für die Entmischung aus der Schmelze gelten, hin zum kohärenten Solvus und der kohärenten Spinodalen, die für die Entmischung von kohärenten Keimen in Festkörpern gelten. Die Größe des Unterschieds zwischen dem kohärenten Solvus bzw. der kohärenten Spinodalen und dem chemischen Solvus bzw. der chemischen Spinodalen wird durch die Größe der auftretenden elastischen Spannungen bestimmt. Der kohärente Solvus liegt immer innerhalb des chemischen. Das bedeutet, dass bei der Keimbildung im Festkörper eine zusätzliche Unterkühlung zur Überwindung der elastischen Spannungen nötig ist. Die Lage der Spinodalen in Bezug zum Solvus ergibt sich aus dem Verlauf der ΔG -Kurve in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Wie Abbildung 1.7 zeigt, wird die chemische Zusammensetzung der stabilen Phasen durch die Minima der ΔG -Kurve definiert. Die Ableitung der ΔG -Kurve nach der Zusammensetzung c zwischen den Minima und den Wendepunkten ist positiv ($\frac{d^2G}{dc^2} > 0$). Der Zusammensetzungsbereich, in dem es zur spinodalen Entmischung kommt, wird durch die Wendepunkte zwischen den Minima der ΔG -

Kurve und dem zentralen Maximum bestimmt. Dieser Bereich ist auch dadurch gekennzeichnet, dass die zweite Ableitung der ΔG -Kurve negativ ($\frac{d^2G}{dc^2} < 0$) ist.

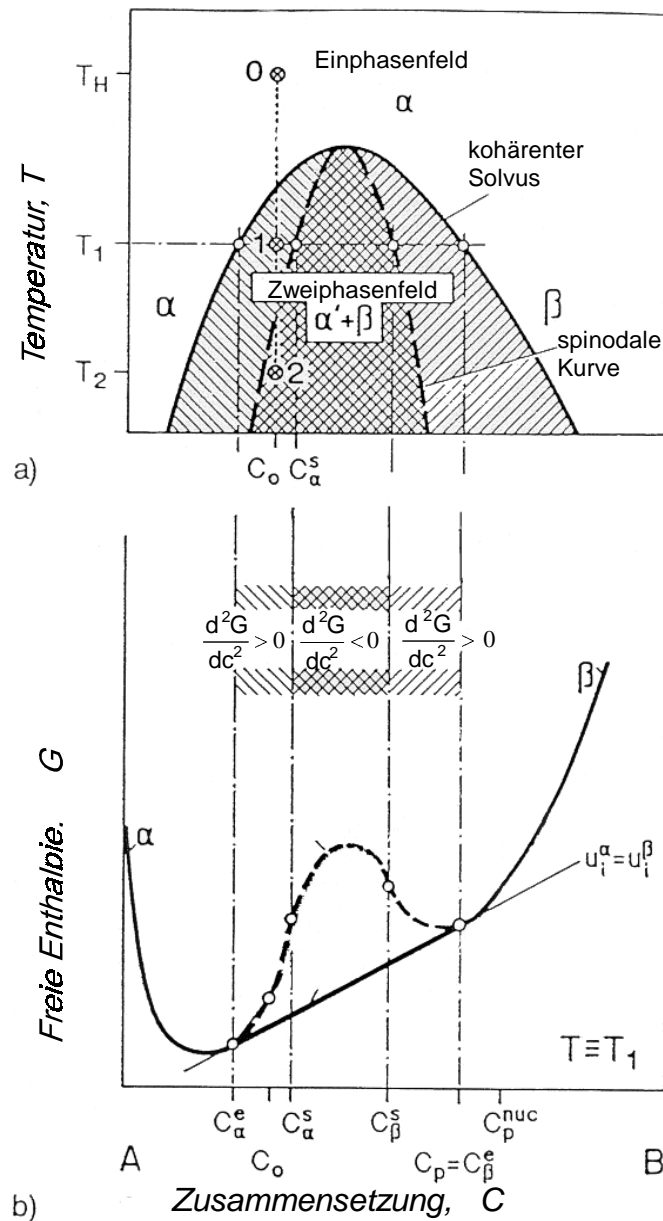


Abb. 1.7: (a): Phasendiagramm eines binären Modellsystems mit den Endgliedern A und B. Eine spinodale Entmischung kann nur innerhalb des Bereichs auftreten, der von der spinodalen Kurve abgegrenzt wird. (b): Auftragung von ΔG gegen die Zusammensetzung. Die spinodale Kurve wird durch die Wendepunkte der ΔG -Kurve bestimmt. (nach WAGNER & KAMPMANN, 1991)

Um eine spinodale Entmischung hervorrufen zu können, muss die Ausgangsphase in das Feld der Spinodalen im Phasendiagramm gebracht werden. Dies wird dadurch erreicht, dass der Mischkristall schnell abgekühlt wird. Wie Abbildung 1.7 zeigt, tritt eine spinodale Entmischung am wahrscheinlichsten in metastabilen Phasen mit intermediärer Zusammensetzung auf.

1.4.3 Spinodale Entmischung und lamellare Gefüge

In elastisch anisotropen Kristallen werden bei der spinodalen Entmischung die Richtungen bevorzugt, in denen Entmischungen besonders geringe Werte an elastischer Energie überwinden müssen (elastisch weiche Richtungen). Im kubischen System sind dies die $\langle 100 \rangle$ und die $\langle 111 \rangle$ –Richtungen. Die Spinodalen für elastisch unterschiedlich weiche Richtungen fallen im Phasendiagramm nicht zusammen. Je „härter“ die elastische Richtung, desto schneller muss eine metastabile Phase abgeschreckt werden, um sie in das Feld der kohärenten Spinodalen der betreffenden elastischen Richtung zu bringen. Bei der bevorzugten Entmischung in elastisch weichen Richtungen entstehen lamellare Gefüge. Wie CAHN (1961, 1968) in seiner Theorie der spinodalen Entmischung ableitet, ist die Lösung der linearen Diffusionsgleichung eine sinusförmige Funktion. Letztendlich wächst nur eine bestimmte Wellenlänge der modulierten Entmischungen, die einen Verstärkungsfaktor maximiert (CAHN, 1968). Diese Wellenlänge hat besonders kleine Werte der Gradientenenergie und der elastischen Energie. HAASEN (1974) gibt eine kurze Darstellung der mathematischen Lösung der Diffusionsgleichung für die spinodale Entmischung.

Nach WAGNER und KAMPMANN (1991) gibt es neben der spinodalen Entmischung auch andere Mechanismen, über die lamellare Gefüge entstehen. Beispiele sind die Koaleszenz von benachbarten Partikeln (z.B. BUTLER & THOMAS, 1970) oder selektives Vergrößern von Keimen in bevorzugte Richtungen.

Neben den bereits genannten Veröffentlichungen von CAHN (1961, 1966, 1968) über die spinodale Entmischung, geben WAGNER und KAMPMANN (1991) einen ausführlichen Überblick über die Entmischung in Festkörpern. Eine Darstellung neuester theoretischer Arbeiten auf dem Gebiet der spinodalen Entmischung gibt BINDER (1991). Einen Überblick über die Entmischung in Silikaten geben z.B. YUND und MCCALLISTER (1970), CHAMPNESS und LORIMER (1976) und BUSECK et al. (1980).

1.4.4 Merkmale und Nachweis einer spinodalen Entmischung

Der einzige Weg eine spinodale Entmischung eindeutig zu identifizieren, ist eine chemische Analyse der ausgeschiedenen Partikel (WENDT und HAASEN, 1983). Wenn hierbei im Verlauf der Entmischung eine Änderung der chemischen Zusammensetzung der Ausscheidungen beobachtet wird, handelt es sich um eine spinodale Entmischung.

Der experimentelle Nachweis einer spinodalen Entmischung ist sehr aufwendig. Möglichkeiten sind zum Beispiel durch Röntgen-Kleinwinkelbeugung (RUNDMAN & HILLIARD, 1967) oder durch Neutronen-Kleinwinkelbeugung (ECKERLEBE et al., 1986) gegeben. Auch die Elektronen Energieverlustspektroskopie (EELS: electron energy loss spectroscopy) mit ihrer hohen räumlichen Auflösung könnte zur Untersuchung von chemischen Gradienten benutzt werden (WAGNER und KAMPMANN, 1991). Der GATAN Image Filters (GIF), der „Elemental Mapping“ mit EELS erlaubt, bietet sich für die Untersuchung von chemischen Gradienten an.

Da diese Analyseverfahren sehr aufwendig sind, wurden morphologische Merkmale definiert, die mit der spinodalen Theorie von CAHN (1961, 1966, 1968) vereinbar sind. Die morphologischen Merkmale, die im Folgenden beschrieben werden, sind mit Unsicherheiten behaftet. CAHN (1961) zufolge kann ein spinodaler Prozess an den gleichförmig verteilten Ausscheidungen erkannt werden, die sich auch an Kristallbaufehlern nicht konzentrieren. Außerdem erreichen die Wellenlängen von lamellaren Entmischungen im Verlauf der spinodalen Entmischung einen Gleichgewichtszustand, der durch die Ausprägung einer bevorzugten Wellenlänge charakterisiert ist. Weitere Merkmale für eine spinodale Entmischung geben BUSECK et al. (1980) und HILLIARD (1970). So sinkt die bevorzugte Wellenlänge unter isothermen Bedingungen mit der Tempertemperatur, mit fallender Gradientenenergie und bei Verschiebung der chemischen Zusammensetzung zu intermediären Zusammensetzungen. Die Entmischungsrate sinkt direkt an der Spinodalen auf 0. Bei einer niedrigeren Temperatur erreicht sie ihren Maximalwert.

Bei der spinodalen Entmischung während kontinuierlicher Abkühlung gibt es nach HILLIARD (1970) keine bevorzugte Wellenlänge mit maximaler Wachstumsrate. HUSTON et al. (1966) führt aus, dass die Wellenlänge der Lamellen, bei der die Wachstumsgeschwindigkeit am größten ist, während der Kühlung kleiner wird. Im Verlauf der Kühlung, bei niedrigeren Temperaturen, haben also auch Lamellen mit kleineren Wellenlängen einen maximier-

ten Verstärkungsfaktor. Die Varianz der Häufigkeitsverteilungen der Lamellen-breiten ist größer, als bei den isothermen Experimenten.

LAUGHLIN und CAHN (1975) führten die sogenannte „microstructural sequence method“ ein. Nach dieser Methode ist es möglich aus der Untersuchung des gesamten Verlaufs einer Entmischung abzuleiten, ob die Entmischung spinodal oder über Keimbildung und Wachstum ablief. Alleine anhand morphologischer Merkmale, die zwar mit der spinodalen Theorie vereinbar sind, deren Entstehungsmechanismus aber nicht näher untersucht wurde, sollte nicht entschieden werden, ob die Phasentrennung spinodal oder über Keimbildung und Wachstum ablief (JANTZEN, 1984).

Zur Anwendung der Sequenzmethode nach LAUGHLIN und CAHN (1975) bieten sich vor allem die Methoden TEM und HRTEM an. Arbeiten, die TEM oder HRTEM zur Untersuchung von möglichen spinodalen Entmischungen einsetzten, gibt es sowohl in der Metallurgie (z.B. TAYLOR et al., 1989; LAUGHLIN & CAHN, 1975; HILLERT et al., 1961; KUBO & WAYMAN, 1979; WAYMAN et al., 1988), als auch in der Mineralogie (z.B. BUSECK et al., 1980; PARK et al., 1976; NORD et al., 1976; RIED et al., 1986; FEUER et al. 1989; GROVE, 1982). Dazu kommt eine große Anzahl von Arbeiten, die nicht näher bestimmte modulierte Entmischungen untersuchten (z.B. MIYAZAKI et al., 1980; HAN et al., 1986; PERKINS et al., 1988; STRYCHOR et al., 1988; ROBERTSON & WAYMAN, 1983a und 1983b). Das Auftreten von „Tweed“- (nach dem Textil Tweed) oder korbgeflecht-ähnlichen Mustern wird in vielen Arbeiten als ein Hinweis für eine spinodale Entmischung angesehen. Ein solches Muster entsteht, wenn moduliert entmischte Mikrostrukturen in zwei Richtungen auftreten, die sich kreuzen.

Auch im TEM-SAED-Beugungsbild können frühe Stadien einer lamellaren Entmischung erkannt werden. Wichtigstes Kriterium für Keimbildung und Wachstum ist, dass von Beginn der Entmischung an im SAED-Bild zwei unterschiedliche reziproke Gitter beobachtet werden können. Während der frühen Stadien der spinodalen Entmischung wird nur ein reziprokes Gitter beobachtet. Durch die elastischen Gitterspannungen der kohärenten spinodalen Ausscheidungen sind die Beugungsmaxima diffus. Falls durch die spinodale Entmischung periodische lamellare Strukturen entstehen, werden streaks beobachtet, die im Beugungsbild in Richtungen auftreten, die senkrecht zu diesen schichtförmigen Entmischungen verlaufen (z.B. VAN TENDELOO et al., 1986; BUTLER & THOMAS, 1970). Streaks entstehen generell durch die Beugung an sehr dünnen schichtförmigen Ausscheidungen. Deshalb sind

diese Erscheinungen nicht ausschließlich an spinodale Entmischungen gebunden (siehe z.B. bei HIRSCH et al., 1965 oder WILLIAMS & CARTER, 1996).

GROVE (1982) macht Konzentrationsgradienten für die streaks verantwortlich, die er in Beugungsaufnahmen von moduliert entmischten Bereichen in Klinopyroxenen beobachtete. Auch MCCALLISTER und YUND (1977) führen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung als Grund für das Auftreten der streaks an. LALLY et al. (1975) nennen die Variation der Gitterparameter als Grund für das Auftreten der streaks. Ein weiteres Merkmal, das bei der Entmischung von modulierten Strukturen in Beugungsbildern auftritt, sind Satellitenreflexe (z.B. WAGNER & KAMPMANN, 1991; KUBO & WAYMAN, 1979; ROBERTSON & WAYMAN, 1983a, 1983b). Nach WILLIAMS und CARTER (1996) und HIRSCH et al. (1965) werden Satellitenreflexe zum Beispiel durch die periodische Anordnung entmischter Lamellen hervorgerufen, die eine Überstruktur aufbauen. Der Abstand der Satellitenreflexe von den Hauptreflexen im reziproken Raum ist umgekehrt proportional zur Wellenlänge der entmischten Modulationen im realen Raum. Die Satellitenreflexe entsprechen den „Sideband“-Maxima, die bei der Röntgenbeugung von entmischten Kristallen mit modulierten Strukturen (z.B. bei spinodaler Entmischung) beobachtet werden (z.B. HILLERT et al., 1961; CHOO und KIM, 1987).

Diffuse Beugungsmaxima, streaks, Satellitenreflexe und Überstrukturereflexe zeigen auch Beugungsbilder von Guinier-Preston-Zonen (z.B. RIOJA & LAUGHLIN, 1977; SATO et al., 1982; YAMAMOTO und TSUBAKINO, 1994; NORD, 1980; KARLIK et al., 1997; PHILLIPS, 1975). Guinier-Preston-Zonen sind feine plattenförmige Ausscheidungen mit Dicken von einer oder mehreren Atomlagen. NORD (1980) beobachtete „multi-layer“-Guinier-Preston-Zonen in Orthopyroxen.

Seit der Verbreitung des spinodalen Konzepts wurde für einige Mineralsysteme die spinodale Entmischung als möglicher Entmischungsprozess angenommen (CHRISTIE & OLSEN, 1974). So wurden zum Beispiel auch in Kalifeldspäten Entmischungstexturen beobachtet, die auf spinodale Entmischung deuten (SMITH & BROWN, 1988).

1.5 Vergrößerung

1.5.1 Theorie nach LIFSHITZ, SLYOZOV (1961) und WAGNER (1961)

Die Vergrößerung von individuellen entmischten Partikeln, die in einer homogenen Matrix verteilt sind, wird als OSTWALD-Reifung bezeichnet. OSTWALD (1900) beobachtete dieses Phänomen bei der Untersuchung von gelbem und rotem Quecksilberoxid. Die treibende Kraft für die Vergrößerung von entmischten Phasen ist die Reduzierung der Grenzflächenenergie. Größere Teilchen haben ein kleineres Verhältnis von Oberfläche zu Volumen als kleine Teilchen. Deshalb ist der Anteil der Grenzflächenenergie an der gesamten Energie bei größeren Teilchen kleiner als bei kleineren Teilchen. Das ist der Grund, warum große Teilchen auf Kosten der kleineren wachsen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse von GREENWOOD (1956), der einer der ersten war, der die Vergrößerung theoretisch beschrieb, entwickelten LIFSHITZ und SLYOZOV (1961) und WAGNER (1961) unabhängig voneinander eine mathematische Beschreibung von Vergrößerungsprozessen. Diese Theorie wurde nach LIFSHITZ, SLYOZOV und WAGNER die LSW-Theorie genannt. Sie beschreibt die Vergrößerung von kugelförmigen Partikeln in einer homogenen Matrix. Der Materialtransport geschieht durch Volumendiffusion. Die Vergrößerung lässt sich mathematisch mit einem kubischen Wachstumsgesetz ($r^3 \propto t$) beschreiben. Nach der LSW-Theorie bleibt die Häufigkeitsverteilung der Größen der Partikel im Verlauf der Vergrößerung selbstähnlich. Das bedeutet, dass alle Häufigkeitsverteilungen mit der selben Gleichung beschrieben werden können. Die LSW-Theorie ist aber nur unter bestimmten Voraussetzungen gültig:

- (1) Das Volumen an entmischter zweiter Phase geht gegen Null. Die LSW-Theorie beschreibt also ein sehr stark verdünntes System, in dem ein ausgeschiedenes Partikel nur mit der umgebenden Matrix in Interaktion tritt. Die Interaktion mit anderen Partikeln wird ignoriert. Das entmischte Partikel befindet sich quasi in einer unendlichen Matrix. Deshalb ist die LSW-Theorie eine „mean-field“ Theorie.
- (2) Die Vergrößerung ist beinahe abgeschlossen und so geht die Übersättigung gegen Null. Die LSW-Theorie beschreibt somit sehr späte Phasen der Vergrößerung.
- (3) Das Volumen an ausgeschiedener Phase ist konstant.
- (4) WAGNERs Theorie (1961) beruht zudem auf der Annahme, dass die Konzentration der Elemente, aus denen die vergrößernde Phase besteht, in der Matrix konstant bleibt.

Experimentelle Untersuchungen von Vergrößerungsprozessen in der Metallurgie führen oft zu Häufigkeitsverteilungen, die breiter sind als von der LSW-Theorie vorhergesagt (z.B. CALDERON et al., 1988) oder Werte aufweisen, die nicht definiert sind. So muss die Häufigkeitsverteilung der vergrößernden Partikel nach der LSW-Theorie mit einem Wert von $\frac{r}{\bar{r}} = 1,5$ enden. Das heißt, dass Partikel, die ein größeres Verhältnis von $\frac{r}{\bar{r}}$ als 1,5 aufweisen, nach der LSW-Theorie nicht vorkommen. Dabei ist r der gemessene Radius eines vergrößerten Partikels und \bar{r} der Median der Radien aller Partikel. In experimentellen Untersuchungen werden oft Partikel mit Radien beobachtet, deren Verhältnisse von $\frac{r}{\bar{r}}$ Werte aufweisen, die größer sind als 1,5. Eine Untersuchung von DOHERTY (1983) zeigt, dass das Maximum der Vergrößerungsrate von sphärischen Partikeln sogar bei einem Wert von $\frac{r}{\bar{r}} = 2$ liegen kann. Nach DOHERTY (1983) ist nicht plausibel erklärbar, warum die Häufigkeitsverteilung mit einem Wert von 1,5 enden soll.

1.5.2 Erweiterungen der LSW-Theorie

Um auch Vergrößerungsvorgänge beschreiben zu können, bei denen die einzelnen entmischten Partikel in Interaktion mit ihren benachbarten Partikeln treten und es zur Überlappung der Diffusionsfelder kommt, wurde die LSW-Theorie auf endliche Ausscheidungsvolumen ausgedehnt. ARDELL (1988) gibt einen Überblick über verschiedene Ansätze, die LSW-Theorie für effektive Diffusionsfelder zu modifizieren. Eine Gruppe von Ansätzen verwendet ein *ad hoc*-Modell zur Beschreibung der Diffusionsgeometrie (z.B. ARDELL 1972). Andere Arbeiten behandeln das Diffusionsproblem auf eine sehr fundamentale Weise, indem sie zum Beispiel Lösungen für die Diffusionsgleichung ermitteln (z.B. VOORHEES & GLICKSMAN, 1984a, 1984b; MARQUSEE & ROSS, 1984). Die modifizierten Theorien sind jedoch immer noch „mean-field“-ähnliche Theorien (WAGNER & KAMPMANN, 1991). Die lineare Abhängigkeit des Partikelvolumens ($\propto r^3$) von der Zeit (kubisches Gesetz) wird von den modifizierten Theorien übernommen. Die Verbreiterung der Häufigkeitsverteilung mit dem Anwachsen der ausgeschiedenen Volumenfraktion geht mit einer Vergrößerung der Konstante der Vergrößerungsrate (k) aus dem Vergrößerungsgesetz der LSW-Theorie einher (Glg 1.1).

Glg. 1.1:
$$\bar{r}_t^3 = \bar{r}_0^3 + \frac{8}{9} \frac{\sigma D C_\alpha V_m t}{RT} = \bar{r}_0^3 \cdot kt \quad (\text{nach DOHERTY 1983})$$

Mit \bar{r}_t als mittlere Größe der Partikel nach der Zeit t , \bar{r}_0 als mittlere Größe der Partikel beim Beginn der Vergrößerung, der Grenzflächenenergie σ , dem Molvolumen V_m , dem Diffusionskoeffizienten D , der Sättigungskonzentration für den Grenzfall unendlich großer Teilchen C_α sowie der Temperatur T und der Gaskonstante R .

VOORHEES und GLICKSMAN (1984a, 1984b) berücksichtigen in ihrer Theorie die lokale Umgebung der einzelnen ausgeschiedenen kugelförmigen Partikel. Im Gegensatz zur LSW-Theorie, bei der alle Teilchen mit dem gleichen Radius nur eine einzige Wachstumsrate aufweisen, erlaubt die Theorie von VOORHEES und GLICKSMAN (1984a, 1984b) unterschiedliche Wachstumsraten, die von der individuellen Umgebung der Partikel beeinflusst werden. Die LSW-Theorie als auch ihre Erweiterungen nehmen alleine den Abbau der Grenzflächenenergie als treibende Kraft für den Vergrößerungsprozess an. Wenn allerdings auch elastische Spannungen auftreten (z.B. Kohärenzspannungen), wird der Vergrößerungsprozess möglicherweise vom Abbau der totalen Energie gesteuert (WAGNER & KAMPMANN, 1991). Die Minimierung der totalen Energie ist abhängig von der Grenzflächenenergie, der elastischen Verzerrungsenergie und der Interaktionsenergie zwischen benachbarten Teilchen. Es wurde auch empirisch beobachtet, dass eine größere Gitterfehlpassung der entmischten Phase mit der Matrix zu einer breiteren Häufigkeitsverteilung führt, als nach der LSW-Theorie erwartet wird (ARDELL, 1988). Die Erweiterungen der LSW-Theorie sind ebenfalls keine allgemeingültigen Theorien. Sie wurden meist zur Beschreibung der Vergrößerung in einem speziellen System (meist eine Legierung) entwickelt und verlieren für andere Systeme ihre Anwendbarkeit. Es wurden auch Vergrößerungsprozesse beobachtet, die zwar keine Bedingung der LSW-Theorie erfüllen, von ihr aber trotzdem besser beschrieben werden als von erweiterten Theorien (ARDELL 1988).

GLEITER (1983) diskutiert in seinem Übersichtsartikel Untersuchungen, in denen andere Mechanismen als die Volumendiffusion ratenkontrollierend sind. Für andere Mechanismen als der Volumendiffusion ist das kubische Gesetz meist nicht gültig.

1.5.3 Vergrößerungsmechanismen

Mechanismen zur Vergrößerung von lamellaren Entmischungsgefügen wurden von CLINE (1971) und GRAHAM und KRAFT (1966) sowie von LIVINGSTON und CAHN (1974) vorgeschlagen. Das Modell von CLINE (1971) und GRAHAM und KRAFT (1966) basiert auf der Annahme, dass Material von freien Enden stäbchenförmiger Entmischungen einer Phase zu den benachbarten Entmischungen der gleichen Phase diffundiert. Bei diesem Prozess ziehen sich die freien Enden der Stäbchen zurück und lösen sich auf. Es kommt zu einer *kontinuierlichen Vergrößerung* der entmischten Stäbchen. Ein solches Zurückziehen konnte *in situ* auch bei Lamellenenden im eutektischen System Palladium-Zinn beobachtet werden (LIN & COURTNEY, 1974). Unter diesen Umständen folgt die Vergrößerung einem quadratischen Gesetz (CLINE, 1971). Das zweite Modell, das von LIVINGSTON und CAHN (1974) vorgeschlagen wurde, basiert auf der Annahme, dass sich stark vergrößerte Lamellen in Gebiete mit feineren Lamellen vorschieben. An der scharfen Grenzfläche kommt es zu Grenzflächendiffusion, durch die sich die feineren Lamellen auflösen. Dieser Mechanismus wurde von LIVINGSTON und CAHN (1974) als *diskontinuierliche Vergrößerung* bezeichnet. Abbildung 1.8 verdeutlicht die Unterschiede der vorgestellten Prozesse.

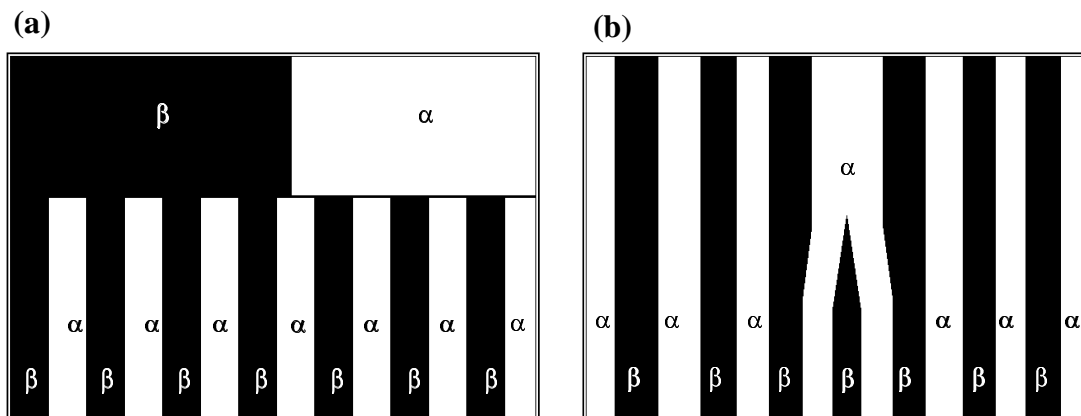


Abb. 1.8: (a): Schematische Darstellung der diskontinuierlichen Vergrößerung (nach LIVINGSTON & CAHN, 1974). (b): Schematische Darstellung der kontinuierlichen Vergrößerung (nach CLINE, 1971)

1.5.4 Vergrößerung von lamellaren Entmischungen in Klinopyroxenen

Neben den bereits genannten Übersichtsartikeln (ARDELL, 1988; WAGNER und KAMPMANN 1991; GLEITER, 1983; DOHERTY, 1983) gibt JOESTEN (1991) einen Über-

blick über Arbeiten, die die Kinetik der Vergrößerung von Entmischungen in Mineralen untersuchten.

MCCALLISTER (1978) untersuchte die Vergrößerungskinetik von entmischten Lamellen nach "001" in eisenfreiem Klinopyroxen. Er beschreibt die Vergrößerung der Lamellen in diesem System mit einem kubischen Gesetz. Er erwähnt aber auch, dass ein quadratisches Gesetz oder ein Gesetz bei dem $r^4 \propto t$ ist, die Daten genau so gut beschreibt wie das kubische Gesetz. Eine Arbeit von NORD und MCCALLISTER (1979), die bei BUSECK et al. (1980) und PUTNIS (1992) näher vorgestellt wird, beschreibt die Vergrößerung von Entmischungslamellen in eisenhaltigem Klinopyroxen ebenfalls mit einem kubischen Gesetz. Bei NORD (in BUSECK et al., 1980) läuft die Vergrößerung schneller ab, was auf die schnellere Diffusion in eisenhaltigem Klinopyroxen zurückgeführt werden kann. BRADY (1987) griff zur Beschreibung der Daten MCCALLISTERs (1978) das Modell von CLINE (1971) und GRAHAM und KRAFT (1966) auf und übertrug es auf lamellare Entmischungen. Nach BRADY (1987) beruht der Vergrößerungsmechanismus auf dem Zurückziehen von keilförmigen Lamellenenden in der lamellaren Struktur. Grundlage für diesen Prozess ist die Volumendiffusion. Das Zurückziehen der Lamellenenden ist mit einer Verringerung der Grenzflächenenergie der Lamellen verbunden, was die treibende Kraft der Vergrößerung darstellt. In Anlehnung an CLINE (1971) beschreibt BRADY (1987) diesen Prozess mit einem quadratischen Gesetz ($t \propto r^2$). Der Grund dafür, dass die Daten MCCALLISTERs (1978) gleich gut mit einem kubischen und einem quadratischen Gesetz beschrieben werden können, liegt vor allem in der großen Variation der Breiten der vergrößerten Lamellen. BRADY (1987) beschrieb mit dem quadratischen Gesetz auch die Vergrößerung von lamellaren Entmischungen in Kryptoperthiten, die von YUND und DAVIDSON (1978) untersucht wurde. Auch in diesem Fall können die Daten sowohl mit dem kubischen als auch mit dem quadratischen Gesetz beschrieben werden. GROVE (1982) untersuchte die Vergrößerung von entmischten Lamellen in Klinopyroxenen mit unterschiedlichen Eisengehalten indem er Abkühlexperimente durchführte. Unter der Annahme, dass der Vergrößerungsprozess diffusionskontrolliert abläuft, verwendete er ein kubisches Gesetz zur Beschreibung der Vergrößerung. GROVE (1982) weist ausdrücklich darauf hin, dass dieses Gesetz nur auf Lamellen angewendet werden darf, die bereits den Entmischungsprozess beendet und die initiale Wellenlänge für den Vergrößerungsprozess überschritten haben. Trotz der Effekte, die durch den Kühlprozess hervorgerufen werden (Änderung der Diffusionsgeschwindigkeit mit zunehmender Unterkühlung), ist das kubische Gesetz nach GROVE (1982) gut zur Beschreibung der lamellaren Vergrößerung in einer von ihm untersuchten lunaren Probe geeignet. WEINBRUCH und

MÜLLER (1995) verwendeten die Daten aus der Untersuchung von MCCALLISTER (1978), um die Kühlgeschwindigkeiten von Chondren zu bestimmen. Sie kritisieren MCCALLISTER (1978) allerdings, weil er das kubische Gesetz auf alle seine Daten anwandte, ohne den Entmischungsprozess vom Vergrößerungsprozess zu trennen. Nach WEINBRUCH und MÜLLER (1995) sollte dieser Fehler allerdings vernachlässigbar sein, da die Zeit, die zur Entmischung notwendig ist, im Vergleich zu den betrachteten Temperzeiten, in denen die Vergrößerung abläuft, sehr kurz ist. CARPENTER (1991) beschreibt die Vergrößerung von APD in Anorthit mit einem Potenzgesetz, das auch für die Vergrößerung von lamellaren Entmischungen gut einsetzbar sein könnte. Im Gegensatz zum kubischen Gesetz,

Glg. 1.2: $\lambda = \lambda_0 + kt^{1/3}$

das zum Beispiel von MCCALLISTER (1978) und von YUND und DAVIDSON (1978) verwendet wurde, muss bei diesem Gesetz nicht nur die initiale Lamellenwellenlänge λ_0 , sondern auch die Zeit t_0 berücksichtigt werden, die nötig ist, um die Entmischung abzuschließen.

Glg. 1.3: $\lambda^3 - \lambda_0^3 = 3 \cdot k \cdot e^{(-\Delta H^*/RT)}(t - t_0)$

Diese Gleichung kann vereinfacht werden, indem der Faktor 3, die Aktivierungsenthalpie ΔH^* sowie die Gaskonstante R und die Temperatur T in die Konstante K einbezogen werden. Daraus folgt Gleichung 1.4.

Glg. 1.4: $\lambda^3 - \lambda_0^3 = K(t - t_0)$

2 Experimentelles

Dieser Abschnitt gibt einen Überblick über die verwendeten analytischen Methoden. Darüber hinaus wird beschrieben, wie das Ausgangsglas und die Pyroxenphase synthetisiert wurden. Abschließend wird die Vorgehensweise bei der Durchführung der isothermen Temperexperimente und der Kühlexperimente dargestellt.

2.1 Methoden

2.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden am Institut für Mineralogie der TU-Darmstadt durchgeführt. Hier stand ein Gerät der Firma Philips (CM 12) zur Verfügung. Die TEM bietet neben den elektronenoptischen Abbildungsverfahren im Hell- (HF) und Dunkelfeld (DF) auch die Möglichkeit, Beugungsbilder der untersuchten Phasen zu erhalten.

Beim Durchtritt hochenergetisch beschleunigter Elektronen durch Materie kommt es zu Wechselwirkungen der Elektronen mit den Atomen des durchstrahlten Materials. Diese Coulomb-Wechselwirkungen lassen sich aufgrund unterschiedlicher Energie- und Impulsübertragung in die beiden Gruppen der elastischen Streuprozesse (Wechselwirkungen mit den Atomkernen des durchstrahlten Materials) und der inelastischen Streuprozesse (Wechselwirkungen mit den atomaren Elektronen) einteilen. Bei diesen Streuprozessen entstehen Sekundär-, Rückstreu- und Auger-Elektronen, sowie Röntgenstrahlung. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann sowohl zur qualitativen als auch zur quantitativen chemischen Analyse genutzt werden. Detaillierte Beschreibungen der technischen und physikalischen Grundlagen der TEM geben unter anderem HIRSCH et al. (1965), REIMER (1967, 1993),

WILLIAMS (1984), und WILLIAMS & CARTER (1996). WENK (1976) gibt einen Überblick über Anwendungsbereiche der TEM in den Geowissenschaften.

Abbildung und Beugungsbild

Zur Untersuchung der Kinetik der Vergrößerung war es notwendig, die Lamellenbreiten (Wellenlängen) der lamellaren Entmischungen zu messen. Bereiche mit Lamellen, deren Wellenlängen gemessen werden sollten, wurden immer in der a^*c^* -Orientierung fotografiert. Im Beugungsmodus wurden die durchstrahlbaren Bereiche in die richtige Orientierung gekippt. Der Bereich, der zum Beugungsbild beitragen soll, kann mit einer SAED-Blende (SAED: slected area electron diffraction) ausgewählt werden. Für die TEM-Untersuchungen wurde ein Doppelkipp-Probenhalter verwendet.

Die Untersuchung der frühesten Stadien der Entmischung erforderte eindeutige Identifizierung der entmischten Phasen im TEM. Über die Abbildung von Netzebenen war es möglich, ein Bild von der räumlichen Verteilung der Entmischungen zu erhalten. Zur Abbildung von Netzebenen wurde eine möglichst kleine Kontrastblende derart justiert, dass der Primärstrahl 000-, der 200-Reflex von Diopsid und Pigeonit, sowie die 100- und $\bar{1}00$ -Reflexe von Pigeonit zur Abbildung beitragen. Die Abbildung der Netzebenen ist aufgrund von Phasenkontrast möglich, der durch die Überlappung der Intensitätsverteilungen der Reflexe entsteht, die zur Abbildung beitragen. Die Abbildung der (100)-Netzebenen von Pigeonit (9,2 Å) gelang auf diese Weise in einem TEM CM 12 fast immer. Die Abbildung von (200)-Netzebenen von Diopsid (4,6 Å) ist schwierig, da schon eine sehr geringe Probendrift ausreicht, um die hohe Auflösung zu beeinträchtigen. Auch an dickeren Probenstellen ist eine Auflösung der (200)-Netzebenen von Diopsid nicht möglich. Die Verteilung der Pigeonit-Phase über den durchstrahlbaren Bereich in a^*c^* -Orientierung kann gut an den (100)-Netzebenen mit Abständen von 9,2 Å erkannt werden.

Probenpräparation

Die Hochdruckexperimente liefern nur sehr geringe Mengen an Probenmaterial. Ein Experiment ergibt ein Probenvolumen von 3 x 3 x 3 mm. Um vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, sollte für die isothermen Temper- und die Kühlexperimente Material aus möglichst wenigen Hochdruckexperimenten verwendet werden. Aus diesem Grund war ein materialsparendes Vorgehen bei der Versuchsdurchführung unerlässlich. Alle isothermen Temper-

experimente und die Kühlexperimente wurden mit Material aus nur zwei verschiedenen Hochdruckexperimenten durchgeführt.

Zur Untersuchung mit dem TEM wurden Streupräparate angefertigt. Bruchstücke mit einer Größe von einigen Zehnteln Millimeter wurden zwischen zwei Glasobjektträgern manuell zerdrückt. Die entstehenden Fragmente wurden mit Hilfe einer feinen Pinzette in das Zentrum eines der beiden Objektträger gebracht. Auf diese Fragmente wurde ein Tropfen Ethanol gegeben. Um eine starke Verteilung des Materials auf dem Glasobjektträger zu vermeiden, wurde gewartet, bis ein Teil des Ethanols verdampft ist. Dann wurde der zweite Glasobjektträger unter manuellem Druck in zwei senkrecht zueinander stehende Richtungen bewegt. Dadurch wurden die Fragmente weiter zerkleinert und im Ethanol dispergiert. Zuletzt wurde noch ein Tropfen Ethanol auf die Partikel gegeben. Dann konnten sie mit einem herkömmlichen TEM-Kupfernetz mit kohlenstoffbeschichteter Kunststoffolie aufgenommen werden.

Auswertung der fotografischen Vergrößerungen

Der Vergrößerungsfaktor der Fotos, auf denen die Wellenlängen der Lamellen ausgemessen werden sollten, musste möglichst genau bekannt sein. Zum Vergrößerungsfaktor einer fotografischen Vergrößerung tragen Faktoren des Elektronenmikroskops und der fotografischen Arbeiten bei. Die Vergrößerung des Elektronenmikroskops wurde mittels Präparaten bestimmt, die quadratische Strukturen mit bekannten Seitenlängen enthalten. Die Kantenlängen der quadratischen Strukturen wurden in den beiden aufeinander senkrecht stehenden Richtungen (I und II) gemessen. Auf diese Weise kann festgestellt werden, ob die Vergrößerung in einer Richtung stärker abweicht als in der zweiten. Die Abweichungen zwischen der realen Vergrößerung und den Vergrößerungen, die am TEM gewählt werden können, betragen zwischen 0,4 und 7 %. Tabelle 2.1 listet die Abweichungen zwischen den realen und den TEM-Vergrößerungen auf. Um den Fehler bei der Auswertung der Fotos möglichst klein zu halten, wurden nur Fotos ausgemessen, die bei 100.000facher TEM-Vergrößerung aufgenommen wurden. Bei dieser Vergrößerung konnten größere Bereiche mit entmischten und vergrößerten Lamellen auf einem Foto wiedergegeben werden. Der Vergrößerungsfaktor durch die fotografischen Arbeiten wurde durch die Messung von leicht erkennbaren Abständen auf dem Negativ und dem Foto bestimmt. Die Vergrößerungen der Fotos, auf denen Lamellenbreiten gemessen wurden, schwanken zwischen 220.000 und 240.000fach.

M (TEM)	M (real) I	ΔM (%) I	M (real) II	ΔM (%) II
35.000	36.361	3,89	35.229	0,65
45.000	46.965	4,37	46.792	3,98
60.000	63.715	6,19	62.851	4,75
100.000	100.432	0,43	100.972	0,97
160.000	163.067	1,92	164.147	2,59
200.000	205.184	2,59	202.664	3,13

Tab. 2.1: Abweichung der realen Vergrößerung M (real) von der TEM-Vergrößerung M (TEM). Die realen Vergrößerungen wurden in den senkrecht aufeinanderstehenden Richtungen I und II bestimmt.

Zum Ausmessen der Lamellenbreiten wurde ein Liniengitter mit parallelen Linien senkrecht zu den Lamellen orientiert. Entlang der Linien dieses Liniengitters wurden die Lamellenbreiten der kreuzenden Pigeonit- und Diopsid-Lamellen gemessen. Die Linien hatten einen Abstand von je 1 cm. Häufig war es der Fall, dass Lamellen mehrfach von den Linien gekreuzt wurden (in einigen Fällen mehr als 20mal). Aus den gemessenen Lamellenbreiten einer Lamelle wurde der Mittelwert berechnet. Falls die Breite einer Lamelle mindestens 5mal gemessen werden konnte, wurde auch die Standardabweichung bestimmt. Der Fehler der einzelnen Messungen beträgt etwa 0,25 Millimeter. Im Vergleich zur großen Variation der Lamellenbreiten hat dieser Fehler allerdings keine Bedeutung. Aus den Breiten der ausgemessenen Lamellen eines Experiments wurden schließlich der Median und die Quartile der Häufigkeitsverteilung bestimmt. Die Wellenlänge der lamellaren Entmischung ergibt sich aus der Summe der Mediane der Diopsid- und der Pigeonit-Lamellenbreiten.

2.1.2 *Hochauflösende TEM (HRTEM)*

Für die Untersuchungen mittels hochauflösender TEM (HRTEM: **h**igh **r**esolution TEM) wurde ein TEM Philips CM 20 verwendet. Dieses Gerät konnte im Fachbereich Materialwissenschaft der TU-Darmstadt (Fachgebiet Strukturforchung) benutzt werden. Die HRTEM wurde in der vorliegenden Arbeit dazu verwendet, frühe Stadien der Entmischung zu untersuchen. Durch die Auflösung von Netzebenen mittels Phasenkontrast konnten genauere Aussagen über die räumliche Verteilung der entmischten Phasen während der frühen Entmischungsstadien getroffen werden. Mittels HRTEM ist die Abbildung von Diopsid-(200)-Netzebenen problemlos möglich. Zur Abbildung von Netzebenen mittels Phasenkontrast im

Vielstrahlfall stehen größere Kontrastblenden als im herkömmlichen TEM zur Verfügung. Simulationsverfahren zur genauen Bestimmung der Kristallstruktur, wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht verwendet. WILLIAMS und CARTER (1996) informieren über die Grundlagen und die Einsatzgebiete der HRTEM.

2.1.3 Energiedispersive Röntgenmikroanalyse

Das TEM Philips CM 12, das für die energiedispersive Röntgenmikroanalyse (EDX: energy-dispersive x-ray-analysis) genutzt wurde, ist mit einem Röntgendetektor (EDAX 9900) mit ultradünnem Fenster ausgestattet. Messungen wurden im TEM- und im Nanoprobe-Modus durchgeführt. Standardmäßig werden Messungen unter einem Kippwinkel der Probe von 20° zum Detektor vorgenommen. Die Messzeit betrug jeweils 100 sec lifetime.

Das Ausgangsglas und die kristalline Pyroxenphase wurden im TEM-Modus analysiert. Das Ausgangsglas wurde auch im Nanoprobe-Modus analysiert. Anhand der Analysen des Ausgangsglases, dessen Zusammensetzung bekannt war (ESMA), wurden k^* -Faktoren für die quantitative chemische Analyse bestimmt.

Für die Messungen im TEM-Modus wurden möglichst dünne Stellen von einzelnen Körnern des Streupräparates ausgewählt. Der standardmäßige Abnahmewinkel von 20° für die EDX-Analysen kann bei der Untersuchung von Körnerpräparaten nicht sehr genau eingestellt werden, da die ausgewählten Bereiche zum Teil nicht exakt plan auf dem Kupfernetz liegen. Zudem werden Röntgenstrahlen auch von Bruchkanten emittiert, die keinen Abnahmewinkel von 20° zum Detektor haben. Bei Messungen unter solchen Bedingungen muss unter Umständen mit einem größeren Messfehler gerechnet werden. Aus den Messdaten des Ausgangsglases wurden in Anlehnung an die ratio-Methode von CLIFF und LORIMER (1975) k^* -Faktoren ermittelt, die ein Ergebnis in Atomprozent liefern. Die k^* -Faktoren wurden auf Si- K_{α} Strahlung bezogen.

Glg. 2.1: $C_a / C_b = k^*_{ab} I_a / I_b$

Gleichung 2.1 zeigt die Beziehung, die dieser Methode zugrunde liegt. Das Verhältnis der Konzentrationen der Elemente (C_a , C_b) wird mit Hilfe eines Proportionalitätsfaktors k^*_{ab} und der Intensitäten der charakteristischen Maxima (I_a , I_b) ausgedrückt. Die ratio-Methode kann nur zur Analyse von dünnen Probenbereichen verwendet werden, bei denen keine Absorptionskorrektur nötig ist und die Sekundärfluoreszenz keine Rolle spielt. Im Falle der

eisenfreien Pyroxene kann die Probendicke Werte bis zu 220 nm erreichen (NORD, 1982). Die k^* -Faktoren hängen nicht von der Konzentration der betreffenden Elemente in der untersuchten Proben ab. Nach WILLIAMS (1984) sollten die Maxima, die zur Analyse herangezogen werden, möglichst hohe Intensitäten aufweisen ($\sim 10^5$ Zählereignisse). Mindestens 10^4 Zählereignisse sollte ein Intensitätsmaximums erreichen. Die Zählraten sollten zwischen 1000 und 3000 Zählereignisse/sec liegen (MÜLLER 1991a). Höhere Zählraten haben lange Detektor-Totzeiten und eine geringere Energieauflösung zur Folge. Unter der Annahme, dass die erhaltenen Maxima mit einer Poisson-Verteilung beschrieben werden können, ergibt sich der Fehler der Zählstatistik (3σ) aus Gleichung 2.2 (WILLIAMS, 1984). Das Symbol N steht für die Summe der Zählereignisse eines Maximums:

Glg. 2.2: Fehler (%) = $\pm \frac{3 \cdot \sqrt{N}}{N} \cdot 100$

In Anlehnung an die Methode von CLIFF und LORIMER (1975) wurde aus Analysen des Ausgangsglases ein k^*_{CaSi} -Faktor von 0,90 (relativer Fehler: 5,7 %; $n = 21$) bestimmt, der für Messungen im TEM-Modus und einen Abnahmewinkel der Messung von 20° gilt. Bei dem angegebenen Fehler handelt es sich um die Reproduzierbarkeit. Die Ergebnisse dieser Messungen können der Tabelle im Anhang A3.1 entnommen werden. Auf die Bestimmung eines k^* -Faktors für Magnesium wurde verzichtet, da bei Magnesium die Fluoreszenzausbeute klein und der Absorptionskoeffizient groß sind. Deshalb sind EDX-Messungen von Magnesium mit großen Fehlern behaftet. Der Magnesium-Anteil wurde jeweils aus der Stöchiometrie berechnet.

Mit Hilfe der EDX wurden auch einzelne vergrößerte Diopsid- und Pigeonit-Lamellen analysiert. Diese Messungen wurden im Nanoprobe-Modus durchgeführt, da hier mit einem kleineren Strahlquerschnitt bei relativ höherer Intensität als im TEM-Modus gearbeitet werden kann. Für die Messungen wurden die Lamellen aus der $\mathbf{a}^*\mathbf{c}^*$ -Orientierung gekippt. Häufig konnte der optimale Kippwinkel von 20° hin zum Detektor aber nicht eingestellt werden. Ein weiteres Problem war, dass der Durchmesser des Elektronenstrahls in etwa den Breiten der analysierten Lamellen entsprach. Die auftretende Probenstrift führt dazu, dass einige Messungen vom Bereich der Phasengrenze zwischen zwei verschiedenartigen Lamellen stammen. Die Bedingung von WILLIAMS (1984), dass die Intensität der Maxima einen Wert von 10^4 Zählereignissen nicht unterschreiten sollte, wurde bei den Messungen der Lamellen im Nanoprobe-Modus niemals erfüllt. Um die Ausbeute zu vergrößern, wäre eine Erhöhung der Intensität des Elektronenstrahls oder der Messzeit nötig gewesen. Dies konnte aber wegen der

deutlichen Schädigung der Proben durch den Elektronenstrahl (durch Intensitätserhöhung) und der großen Probentrift (bei längeren Messzeit) nicht erreicht werden. Auch eine Mehrfachmessung einzelner Lamellen war wegen der Schädigung durch den Elektronenstrahl nicht möglich. Zur Quantifizierung der Messungen von einzelnen Lamellen wurden k^* -Faktoren im Nanoprobe-Modus ermittelt. Einzelne Diopsid- oder Pigeonit-Lamellen wurden bei Kippwinkeln von 20, 17, 12, 8, 7, 3 oder 2° hin zum Detektor analysiert. Mit Kippwinkeln von 20, 17, 12, 8, oder 3° wurden auch Probenstellen des Ausgangsglases analysiert, wobei, soweit möglich, die untersuchten Stellen bei allen Kippwinkeln analysiert wurden. Aus diesen Messungen ergaben sich die k^* -Faktoren, die in Tabelle 2.2 angegeben sind. Besonders bei dem kleinen Kippwinkel von 3° traten Abschattungseffekte auf, die die Zählstatistik verschlechterten. Die Ergebnisse der EDX-Messungen werden in Tabelle A3.4 im Anhang angegeben.

Kippwinkel zum Detektor	k^*_{CaSi} -Faktor	rel. Fehler (%)	Anzahl Messwerte
20°	0,91	13,9	4
17°	0,86	10,4	4
12°	0,92	26,8	4
8°	0,90	23,0	3
3°	1,19	44,1	2

Tab. 2.2: k^* -Faktoren für EDX-Messungen im Nanoprobe-Modus.

1. Fehlerbetrachtung – k^*_{CaSi} -Faktoren für Analysen im TEM-Modus

Die Reproduzierbarkeit des k^*_{CaSi} -Faktors setzt sich zusammen aus der Summe der relativen Fehler der Summe der Zählereignisse des Si K- und des Ca K-Intensitätsmaximums (inklusive des Untergrunds) (nach Glg. 2.2) und der Streuung der einzelnen Messungen aufgrund der Messanordnung und von Probeninhomogenitäten (siehe Tab. A3.1).

Die Richtigkeit der k^*_{CaSi} -Faktoren der Messungen wurde mit Hilfe von Wollastonit überprüft. Dazu wurden 4 Wollastonit-Körner zehnmal analysiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind im Anhang A3.3 angegeben. Kriterium für die Richtigkeit ist, dass das Intensitätsverhältnis von Ca K zu Si K genau 1 beträgt, wenn die Intensität des Ca K-Maximums mit Hilfe des ermittelten k^*_{CaSi} -Faktoren vorher korrigiert wurde. Das ermittelte Intensitätsverhältnis der Wollastonit-Analysen beträgt im Mittel 1,08. Die Richtigkeit der Messungen weicht also um 7,4 % vom Idealwert ab. Die Richtigkeit wird auch von der Reproduzierbarkeit der ESMA beeinflusst (rel. Fehler ca. 1,5 %). Das heißt, dass der ermittelte k^*_{CaSi} -Faktor um bis zu 8,9 % abweichen kann.

2. Fehlerbetrachtung – k^*_{CaSi} -Faktoren für Analysen im Nanoprobe-Modus

Die Reproduzierbarkeit der k^*_{CaSi} -Faktoren für Messungen im Nanoprobe-Modus ist schlechter als im TEM-Modus. Im Vergleich zu den Messungen im TEM-Modus wird eine größere Streuung Messungen beobachtet (Tab. 2.2). Das könnte auch darin begründet sein, dass nur sehr wenige Messungen zur Ermittlung herangezogen wurden. Deshalb wurden Messungen durchgeführt, deren Zählraten und Intensitäten der EDX-Maxima etwa gleiche Werte aufwiesen. Allerdings stammen diese Messungen nicht immer vom gleichen Probenkorn. Es zeigt sich, dass die Streuung dieser Messungen ebenfalls sehr groß ist. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in der Tabelle in Anhang A3.5 angegeben. Zur Quantifizierung von EDX-Messungen wurden die k^*_{CaSi} -Faktoren verwendet, die in der ersten Versuchsreihe ermittelt wurden. Da die Reproduzierbarkeit der Messungen ohnehin sehr schlecht ist, bleibt so wenigstens gewährleistet, dass die EDX-Messungen (vom selben Korn) stammen und vergleichbar sind.

Die Richtigkeit (Tabelle im Anhang A3.3) der k^*_{CaSi} -Faktoren, die in der Tabelle 2.2 angegeben sind und die unter verschiedenen Kippwinkeln im Nanoprobe-Modus ermittelt wurden, wurde ebenfalls mit Hilfe von Messung an Wollastonit überprüft. Bei einem Kippwinkel von 20° wurden 4 und bei Kippwinkeln von 12° und 3° wurden 3 Körner jeweils 10mal analysiert. Bei Kippwinkeln von 20° und 12° beträgt die Abweichung der Messungen vom idealen Verhältnis ($I_{Ca} \cdot k^*_{CaSi} / I_{Si} = 1$) 6,5 % (1,07) bzw. 8 % (1,09). Bei einem Kippwinkel von 3° verschlechtert sich die Richtigkeit der Messungen dramatisch und es ergibt sich eine Abweichung um 40,8 % (1,69). Aus diesem Grund sollten nur Messungen zur quantitativen Analyse verwendet werden, bei denen mindestens ein Kippwinkel von $\geq 12^\circ$ zum Detektor eingestellt werden konnte. Zu diesen Abweichungen muss noch die Reproduzierbarkeit der ESMA (rel. Abweichung: 1,5 %) hinzuaddiert werden.

2.1.4 Elektronenstrahlmikrosonde

Um die Zusammensetzung des Ausgangsglases und dessen chemische Homogenität zu überprüfen, wurden Bruchstücke der Glasphase in Epoxid-Harz eingebettet, angeschliffen, mit Kohlenstoff bedampft und dann mit der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA: Elektronen Strahl Mikro Analysen) untersucht. Diese Messungen wurden am Fachbereich für Materialwissenschaft der TU-Darmstadt (Fachgebiet: Chemische Analytik) durchgeführt. Es stand ein

Gerät von CAMECA (CAMEBAX SX 50) zur Verfügung. Die Ergebnisse wurden unter Standardbedingungen ermittelt. Die Beschleunigungsspannung lag bei 15 kV und der Strahlstrom bei 40 nA. Zur Quantifizierung von Silicium und Magnesium wurde ein San Carlos Olivin (SC-1) Standard und zur Quantifizierung von Ca ein Diopsid-Standard (Natural Bridge NY USNM 117733) verwendet. Die chemischen Zusammensetzungen der Standards sind in Tabelle 2.3 angegeben. Der Sauerstoffanteil wurde stöchiometrisch berechnet. Drei Bruchstücke des Ausgangsglases wurden an jeweils 10 Stellen analysiert. Die Messungen wurden mit der PAP-Korrektur (POUCHOU & PICHOU, 1984 & 1991) quantifiziert.

Detaillierte Informationen über ESMA finden sich zum Beispiel bei GOLDSTEIN et al. (1992) und REED (1993).

	San Carlos Olivin (SC-1)	Diopside (Natural Bridge NY USNM 117733)
Si:	19,12	25,65
Al:	0,02	0,06
Fe:	7,43	0,19
Mg:	29,42	11,04
Ca:	0,06	18,32
Na:	-	0,25
Mn:	0,11	0,03
Ni:	0,30	-
O:	43,43	44,00

Tab. 2.3: Zusammensetzung der verwendeten Mikrosonden-Standards (in Gew.-%)

2.1.5 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Glasphase, die zur Herstellung des Ausgangsmaterials im Hochdruckversuch diente, wurde mittels Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Es sollte überprüft werden, ob das Glas auch kristalline Anteile enthält. Material wurde zur Untersuchung pulverisiert und dann mit dem Röntgenpulverdiffraktometer (Philips PW 1830/40) untersucht. Für die Untersuchungen wurde Cu-K_α-Strahlung verwendet. Die Cu-Kathode wurde mit einer Spannung von 35 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben. Eine Einführung in Theorie und Praxis der Röntgenpulverdiffraktometrie gibt das Lehrbuch von KRISCHNER und KOPPELHUBER-BITSCHNAU (1994).

2.2 Synthese der Pyroxenphase

2.2.1 Herstellung des Ausgangsglases

Das Ausgangsglas für die Hochdrucksynthese des Klinopyroxens wurde aus den Oxiden hergestellt. Vor der Einwaage wurden Quarzpulver (fein, p. a., Hersteller: Merck), Magnesiumoxidpulver (p. a., Hersteller: Merck) und Calciumkarbonatpulver (gefällt, p. a., Hersteller: Merck) für 1,5 Stunden bei 1000 °C in einem Kammerofen erhitzt. Durch das Erhitzen wurden die Pulver getrocknet und Calciumcarbonat in Calciumoxid umgewandelt. Anschließend wurden die noch heißen Oxidpulver sofort in einen Exsikkator gestellt. Nachdem sie abgekühlt waren, wurden sie mit einer digitalen Feinwaage im richtigen Verhältnis eingewogen. Es wurde die gleiche intermediäre Zusammensetzung $\text{Di}_{54,1}\text{En}_{45,9}$ gewählt, die auch MCCALLISTER (1978) verwendete. Es wurden 100 g der Oxidmischung hergestellt. Diese Mischung wurde zwei Stunden lang in einer Kugelmühle weiter vermischt und homogenisiert. In einem Labor-Kammerofen (Ceram AIX, FHT 175 SM mit MoSi-Heizelementen) wurde die Oxidmischung bei 1580 °C aufgeschmolzen. Nach einer Haltezeit von ca. 2 Stunden wurde die Schmelze in Wasser abgeschreckt. Dieser Schmelz- und Abschreckvorgang wurde 10mal wiederholt. Nach jedem Abschrecken wurde das Glas aus dem Platintiegel gebrochen und in einem Achatmörser zerkleinert, so dass Bruchstücke mit Durchmessern von < 0,5 cm entstanden. Dieses Glas diente als Ausgangsmaterial für die Experimente an der Hochdruckpresse.

2.2.2 Hochdruckexperimente

Aus dem homogenisierten Ausgangsglas wurde unter 30 kbar Druck und bei einer Temperatur von 1550 °C ein Klinopyroxen synthetisiert. Die Haltezeit bei 1550 °C betrug 90 Minuten, dann wurde die Graphitheizung abgeschaltet. Die Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgte in weniger als 5 Minuten. Für die Syntheseexperimente konnte die Hochdruckpresse des mineralogischen Instituts (Abteilung für Petrologie und Geochemie) der Johann Wolfgang Goethe Universität in Frankfurt benutzt werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Belt-Apparatur kann BREY et al. (1990) entnommen werden.

Das Ausgangsglas wurde in einem Achat-Mörser sehr fein gemahlen und in Platin-Zylinder mit einem Durchmesser und einer Höhe von etwa 4 mm gepresst. Dazu wurde eine Handpresse mit passenden Stempeln benutzt. Der vollständig gefüllte Platinzylinder wurde mit einem Deckel versehen und im Kohlenstoff-Lichtbogen zugeschweißt. Der geschlossene Platin-Zylinder wurde mit der Handpresse vorgepresst. Dieser Platin-Zylinder muss passgenau in die Belt-Apparatur eingesetzt werden. Daher müssen einige der Teile, die zur Fixierung des Platin-Zylinders und des Thermoelements in der Belt-Apparatur notwendig sind, vor jedem Hochdruckexperiment in Handarbeit passend hergestellt werden.

Üblicherweise wird die Ummantelung des Platin-Zylinders aus natürlichem Fluorit hergestellt. In dem Druck- und Temperaturbereich in dem die Pyroxenphase hergestellt wurde, existiert allerdings ein Eutektikum zwischen Fluorit und Korund. Korund wird benötigt, um die beiden Drähte des Pt-PtRh10-Thermoelements zu isolieren. Das Thermoelement regelt die Temperatur des Graphit-Ofens. Im Verlauf der ersten Hochdruckexperimente schmolz Material an den Fluorit-Korund-Kontakten auf. Dadurch berührten sich die Drähte des Thermoelements und verursachten einen Kurzschluss. Dieser Kurzschluss hatte zur Folge, dass die Ofentemperatur unkontrolliert anstieg. Bis sich der Ofenstrom automatisch abschaltete, wurden so hohe Temperaturen erreicht, dass der Platinzylinder mit dem Probenmaterial vollständig aufschmolz. Um dieses Problem zu umgehen, wurde anstelle von Fluorit Pyrophyllit als Material zur Ummantelung verwendet. Insgesamt wurden 12 Hochdruckexperimente durchgeführt.

Während eines Experiments wurden verschiedene Messparameter protokolliert. (z.B. Heizspannung, Heizstrom, Heizleistung). Die Tabelle im Anhang A2 gibt einen Überblick über diese Messwerte. Zwei Hochdruckexperimente, die sehr ähnliche Messwerte aufweisen, wurden zur Durchführung der isothermen Experimente und der Kühlexperimente ausgewählt. Es handelt sich um die Hochdruckexperimente Nummer 7 (HDE7) und Nummer 9 (HDE9).

2.3 Isotherme Temperexperimente

2.3.1 Vorbereitung des Temperofens

Bruchstücke des synthetisierten Klinopyroxens wurden isotherm getempert. Die Temperexperimente wurden bei drei Temperaturen durchgeführt (1100 °C, 1200 °C und 1300 °C). Dazu stand ein Kammerofen der Firma Naber (LHT 16/R-Industrieofen mit Eurotherm-Regler) zur Verfügung. Die Abmessung der Ofenkammer beträgt etwa 30 x 30 x 30 cm. Die Probe sollte sich während der Temperexperimente in einem Bereich möglichst homogener Temperaturverteilung befinden. Aus diesem Grund wurde ein Ofenprofil von vorne nach hinten und ein Ofenprofil von der Seite gemessen. In den Bereich mit dem kleinsten Temperaturgradienten wurde ein feuerfester Korundstein gestellt, in den Aussparungen für den Probenbehälter und ein Thermoelement eingefräst worden waren. Ein Thermoelement konnte von der Rückseite des Ofens durch ein kleines Loch in der Ofenwand und durch die Aussparungen im Korundstein direkt zum Probenbehälter vorgeschoben werden. Ein weiteres Thermoelement konnte von der Ofenrückseite von schräg oben zum Probenbehälter hingeschoben werden. Dieses Thermoelement wurde nur zeitweise zur Kontrolle des ersten Thermoelements in den Ofen eingebracht. Um möglichst konstante Bedingungen im Ofeninneren aufrecht zu erhalten, wurde dieses Thermoelement in der übrigen Zeit durch ein leeres Korundrohr ersetzt. Ein drittes Thermoelement diente als Bezugsthermoelement und wurde in ein Eiswasserbad getaucht, das gut isoliert war und während der Temperaturmessungen ständig von einem Rührwerk bewegt wurde.

Ein Platintiegel an den eine Schlaufe aus Platindraht angebracht war, diente als Probenbehälter. An der Schlaufe konnte man den Tiegel mit einem Korundrohr in den Ofen hineinstellen oder wieder herausholen. Im Tiegel befand sich eine Scheibe aus Korund mit einer Aussparung am Rand. In dieser Aussparung wurde ein kleiner Platintiegel fixiert, der das Probenmaterial enthielt. Dieser kleine Platintiegel befand sich im Ofen sehr nahe am Thermoelement (ca. 5 mm entfernt). Er war zylinderförmig und hatte einen Durchmesser und eine Höhe von etwa 4 mm. Auf die Öffnung des kleinen Platintiegels wurde bei jedem Temperexperiment ein Platindeckel gelegt, der vor Staub aus dem Ofenraum schützen sollte. Der Platintiegel mit der Schlaufe wurde ebenfalls von einem Platinblech als Deckel abgedeckt.

2.3.2 Eichen der Thermoelemente

Die verwendeten Pt-PtRh10-Thermoelemente wurden mit den Schmelzpunkten von Gold und Silber sowie mit der orthogonal-hexagonal Phasenumwandlung von BaCO_3 geeicht.

Für die Eichung mittels der Schmelzpunkte wurden Stücke der Metallbleche mit scharfen Kanten und charakteristischen Formen in die Spitze eines Korundrohres gegeben. Das Korundrohr wurde mit Korundpulver gefüllt und durch das Loch auf der hinteren Ofenseite von schräg oben zum Thermoelement hingeführt. Dieses Vorgehen ermöglichte es, die Gold- und Silberstückchen zum Thermoelement hinzuführen, ohne dass die Ofentür geöffnet werden musste. Das hatte den Vorteil, dass keine starken Temperaturschwankungen auftraten und die Ofentemperatur auch nach dem Einführen des Korundrohrs nahezu konstant blieb. Die Temperatur im Ofen wurde sukzessive variiert und die Schmelzpunkte von Gold (1063 °C) bzw. Silber (961 °C) eingegrenzt. Als Schmelztemperatur wurde die Temperatur definiert, bei der die Metallstückchen erstmals Abrundungen an den scharfen Schnittkanten aufwiesen.

Zur Eichung mittels der orthogonal-hexagonal Phasenumwandlung von BaCO_3 wurde ein großer Platin-Tiegel (200 ml) mit BaCO_3 gefüllt und an Stelle des Korundblocks in den Ofen gestellt. In den Tiegel ragte die Spitze eines Thermoelements. Die Phasenumwandlung, die bei einer Temperatur von 793 °C auftritt, machte sich bei der hochaufgelösten Aufzeichnung der Thermospannung mittels eines digitalen Messgeräts durch einen Haltepunkt bemerkbar. Dieser Haltepunkt konnte bei verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten reproduziert werden. Genauere Informationen zur orthogonal-hexagonal Phasenumwandlung von BaCO_3 geben WEINBRUCH et al. (1992).

Aus den erhaltenen Daten wurde eine thermoelementspezifische Umrechnungsformel abgeleitet, die eine direkte Umrechnung der Thermospannungen in Temperaturen ermöglicht. Der Fehler der Temperaturmessung beträgt ± 2 °C.

2.3.3 Ablauf der Temperexperimente

Zunächst wurden kleine Bruchstücke der Ausgangsphase (einige Zehntel bis 2 mm) in den kleinen Platintiegel gegeben. Dieser wurde mit einem Deckel abgedeckt und in den großen Platintiegel eingesetzt. Der große Platintiegel wurde ebenfalls mit einem Deckel abgedeckt, und in den Ofen gestellt. Um den Temperaturabfall im Ofen möglichst klein zu halten,

musste dieser Vorgang so schnell wie möglich ablaufen. Tabelle 2.4 gibt einen Überblick über die isothermen Temperexperimente.

Temperzeiten der isothermen Experimente Wenn nicht anders vermerkt in [h]		
1100°C	1200°C	1300°C
10 min.*		
20 min.*		
40 min.*		
1	1	1
2	2	2
3	3	3
4	4	4
8	8	
12	12	12
18,5		
24	24	24
48	48	
72	72 ⁺	72 ⁺
96	96	
120	120	120 ⁺
	240	
360	360	360
384 [#]		
720	720 ^z	720 ^z
1440		
1440 ^z		
2160 ^z		
4320 ^z		

Tab. 2.4: Isotherme Temperexperimente bei 1100, 1200 und 1300 °C. Zu den Temperzeiten muss jeweils die Zeit addiert werden, die nötig ist, um die Ofentemperatur nach dem Öffnen der Ofentür wieder einzuregeln (10 min). * Diese Temperzeiten geben die komplette Versuchsdauer an. ^z Zyklische Experimente. Für die Experimente wurde in der Regel Material aus HDE7 verwendet. ⁺ Diese Experimente wurden sowohl mit Material aus HDE7 als auch mit Material aus HDE9 durchgeführt. [#] Dieses Experiment wurde mit dem Ausgangsglas als Probenmaterial durchgeführt.

Zu den angegebenen Temperzeiten müssen jeweils noch 10 Minuten addiert werden. Das entspricht in etwa der Zeit, die der Ofen benötigt um den Temperaturabfall nach dem Öffnen der Ofentür wieder auszugleichen. Nur bei drei sehr kurzzeitigen Temperexperimenten unter isothermen Bedingungen von 1100 °C (10 min, 20 min und 40 min) entsprechen die angegebenen Zeiten der kompletten Versuchsdauer. Während der Temperexperimente wurde die Temperatur kontrolliert. Anhang B1 gibt einen Überblick über diese Messergebnisse.

Während besonders langdauernder Temperexperimente kam es vor, dass die Temperatur um wenige Grad korrigiert werden musste. Nach Ablauf der Temperzeit wurde der Platintiegel mit Hilfe des Korundrohrs aus dem Ofen herausgehoben und zum Abkühlen auf den Boden eines Eisentopf gestellt. Hier verlor der Platin-Tiegel innerhalb von weniger als 5 Sekunden seine Rotglut und erreichte nach weniger als 5 Minuten Handwärme.

Einige Experimente wurden zyklisch durchgeführt. Das heißt, dass der Tiegel nach einer bestimmten Temperzeit aus dem Ofen geholt und ein Teil des Probenmaterials entnommen wurde. Der Rest wurde wieder in den Ofen gestellt und weiter getempert.

Ein weiteres Temperexperiment bei 1100 °C wurde mit dem Ausgangsglas als Probenmaterial durchgeführt. Dieses Experiment dauerte 384 Stunden (plus 10 Minuten zum Ausgleich der Ofentemperatur nach dem Öffnen der Ofentür).

2.4 Kühlexperimente

Die Kühlexperimente wurden am Institut für Petrologie und Lagerstättenkunde der Universität Göttingen durchgeführt. Dort stand ein Kalorimeter (SETARAM multidetector-high temperature calorimeter) zur Verfügung. Bruchstücke der Pyroxenphase wurden in Platintiegel gegeben und in das Kalorimeter gestellt. Der Probenraum des Kalorimeters ist zylinderförmig mit einem Durchmesser von 16,5 mm und einer Höhe von etwa 40 mm. Das Kalorimeter wurde über einen Graphitofen beheizt. Während der Experimente wurde die Probenkammer mit Argon gespült. Eine Eichung der Temperatur an der Probe erfolgte über den Goldschmelzpunkt und ergab, dass die Temperatur, die vom Kalorimeter-Thermoelement angezeigt wird, um 7° zu hoch liegt. Die Eichung ergab auch, dass es im Ofenraum keinen nachweisbaren Temperaturgradienten gibt.

Nach den Kühlexperimenten wurde die Heizung des Kalorimeters abgeschaltet. Die Proben kühlten innerhalb von etwa 2 Stunden auf eine Temperatur von 100 °C und dann weiter auf Raumtemperatur ab. Tabelle 2.5 gibt einen Überblick über die durchgeführten Kühlexperimente. Der Tabelle im Anhang C1 können weitere Parameter der Kühlexperimente entnommen werden. Für die Kühlexperimente wurde nur Material aus dem Hochdruckexperiment Nr. 9 (HDE9) verwendet. Material aus einigen Kühlexperimenten wurde anschließend noch bei 1200 oder 1300 °C isotherm getempert.

Kühlgeschwindigkeit	Starttemperatur (°C)	Endtemperatur (°C)
1,2 K/h	1450	900
	1350	1300
		1250
		1200 ⁺
		1150
		900
		900
	1300	900
1200	900	
2,4 K/h	1350	1300*
		1200
		900
4,8 K/h	1450	900
10,2 K/h	1350	900 ⁺ und #
49,5 K/h	1450	900

Tab. 2.5: Übersicht über die Kühlexperimente. Die Start- und die Endtemperaturen der Experimente sind aufgeführt. ⁺zusätzlich 72 Stunden bei 1200 °C isotherm getempert. * zusätzlich 120 Stunden bei 1200 °C isotherm getempert. # zusätzlich 120 Stunden bei 1300 °C isotherm getempert.