

**DIAMANTEN ALS FENSTER ZUM ERDINNEREN -
EXPERIMENTELLE HOCHDRUCKFORSCHUNG IN DEN GEOWISSENSCHAFTEN**

von

Ronald Miletich

Bayerisches Forschungsinstitut für Experimentelle Geochemie und Geophysik,
Universität Bayreuth, D-95440 Bayreuth

Vortrag vor der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft
gehalten am 26. Jänner 1998 in Wien

Summary

Modern high-pressure research is intimately tied to the geoscientific disciplines because of the nature of the inaccessible interior of the deep Earth, related planets and their moons within our solar system. In this article the method of pressure generation by diamond-anvil cell (DAC) technology will be reviewed as one of the important tools in experimental high-pressure research, it being a „window“ allowing a glimpse at processes relevant to the Earth’s depths. Both the broad field of methodological applications for measurements under high pressure and its application in mineralogical and geophysical research will be highlighted. The use of the DAC method for investigations of chromous orthosilicate under high pressures, which were performed in order to prove the existence of a transition-metal dimer species in a silicate system, serves as one example to demonstrate that the application of this method can provide solutions to geoscientific problems such as the Cr_2SiO_4 example e.g. concerning the geochemistry of the Earth.

Zusammenfassung

Die moderne Hochdruckforschung ist eng verknüpft mit den geowissenschaftlichen Disziplinen aufgrund der Natur des unzugänglichen tiefen Inneren unserer Erde, benachbarter Planeten und ihrer Monde in unserem Sonnensystem. Dieser Artikel gibt einen Überblick zur Technologie der Diamantstempel-Zelle als Methode zur Erzeugung hoher Drücke, die sich als eine der bedeutenden Techniken in der experimentellen Hochdruckforschung vor allem mit ihrer Funktion als „Fenster“ zu den Prozessen im tiefen Erdinneren etabliert hat. Die methodische Bandbreite ihrer vielseitigen Anwendungen zur Durchführung von Messungen unter hohen Drücken sowie ihr Einsatz und die Bedeutung in der mineralogischen und geophysikalischen Forschung werden beleuchtet. Die Verwendung von Diamantstempel-Zellen für Untersuchungen an Chrom(II)orthosilikat unter hohen Drücken, die durchgeführt wurden um die Existenz von Übergangsmetall-Dimeren in Silikaten nachzuweisen, soll als Beispiel dienen, zu zeigen, wie ihr Einsatz zur Lösung von geowissenschaftlichen Fragestellungen, z.B. von Problemen zur Geochemie der Erde, angewandt werden kann.

Die Erde und Ihr Inneres - Annäherung durch das Experiment

Die Kenntnis von Struktur und Dynamik der Erdmaterie ist einer der Schlüssel zum Verständnis all jener Prozesse, die den geochemischen und geophysikalischen Zustand unseres Erdkörpers und dessen Evolution im Laufe der Zeit bestimmt haben und bestimmen. Die meisten dieser Prozesse spielen sich in Bereichen ab, die für den Menschen als Beobachter an der Oberfläche der „festen Erde“ sich jeder Möglichkeit einer direkten Beobachtung entziehen. Trotzdem haben viele dieser Prozesse in der Tiefe unserer Erde direkte Auswirkungen und Einflüsse auf das Geschehen an der Erdoberfläche bzw. auch auf die umgebende Hydro- und Atmosphäre. Das Erdmagnetfeld und seine Wechselwirkungen mit von der Sonne emittierten Partikeln („Sonnenwind“) bzw. die Entstehung von Erdbeben aufgrund von Dynamik und Mobilität innerhalb der festen Erdkruste sind nur zwei willkürlich herausgegriffene Beispiele, deren Ursprünge im Zusammenhang mit dem Geschehen in den unzugänglichen Tiefen unseres Erdkörpers in Verbindung zu bringen sind.

Die Möglichkeiten, Informationen zu den Vorgängen, der Zusammensetzung und dem Verhalten der Erdmaterie in der Tiefe zu erhalten, erscheinen auf den ersten Blick extrem eingeschränkt zu sein. Kostenintensive Tiefbohrungen beschränken Informationen auf die ersten wenigen Kilometer innerhalb der Erdkruste, einen verschwindenden Bruchteil gemessen an der Dimension unseres Erdkörpers. Einen gewissen Einblick in die Tiefe erlauben die komplexen geologischen Vorgänge innerhalb der Erdkruste, die im Zusammenhang mit Subduktion, Orogenese und Erosion Krustengesteine aus bis zu etwa 100 km Tiefe zumindest mancherorts an der Erdoberfläche zugänglich sind (COLEMAN & WANG, 1995). Xenolithen und Mineraleinschlüsse in Diamanten aus ehemaligen Mantelschmelzen stellen die einzigen gelegentlich zur Verfügung stehenden Quellen von natürlicher Erdmaterie aus dem Erdmantel dar (NIXON, 1987; KERR, 1991). Extrem seltene Einschlüsse von Magnesiowüstit bzw. $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ Perowskit belegen sogar die bislang nur in wenigen Einzelfällen dokumentierte Herkunft von Material aus dem Unteren Erdmantel, also aus einer Tiefe von mindestens 670 km (KERR, 1993; HUTCHINSON et al., 1995). Anhaltspunkte bezüglich der möglichen stofflichen Zusammensetzung und Eigenschaften der Erdmaterie in den absolut unzugänglichen Tiefen, also dem größten Teil des Unteren Erdmantels und des Erdkernes, liefern ausschließlich die Materialien akkumulierter extraterrestrischer Materie, z.B. Meteorite, unter der Annahme, daß in den extraterrestrischen Bereichen ihres Ursprungs weitestgehend analoge Evolutionsmuster vorherrschten.

Ein wesentlicher Teil der gegenwärtigen Kenntnis des unzugänglichen tiefen Erdinneren stammt aus der Geophysik. Ein relativ klares Teilbild von der Struktur und den physikalischen Eigenschaften bereiten uns seismische Laufzeiten von Erdbebenwellen. Unstetigkeiten im Geschwindigkeits-Tiefenverlauf zeigen Diskontinuitäten in der strukturellen und mineralogischen Zusammensetzung des Erdkörpers auf und sind Basis für die allgemein bekannte Definition von Kruste, Mantel und Kern, sowie untergeordneter Teilbereiche. Trotz dieser recht detaillierten Erkenntnisse zu Struktur und Aufbau unseres Erdkörpers bleiben vor allem Fragen zur Geochemie der einzelnen Bereiche mit dem Spektrum einsetzbarer Methoden der Geophysik oft nur unzureichend beantwortet. Mit der Vorlage einer großen Menge geophysikalischer Daten stellt jetzt die Übertragung und Abstimmung dieser Daten mit den vorhandenen geochemischen und mineralogischen Modellen der Erde eine der Hauptaufgaben der modernen geowissenschaftlichen Forschung dar.

Systematische Erkenntnisse zum Verhalten von Materie unter extremen Druck- und Temperaturbedingungen lassen sich durch die Annäherung mit dem Experiment, durch Nachstellen analoger chemischer und physikalischer Bedingungen im Labor, am einfachsten erzielen.

Druckerzeugung durch Diamanten

Druck als Parameter und Methoden zur Druckerzeugung

Druck ist einer der intensiven Grundgrößen der Thermodynamik, die neben Temperatur und Volumen den Zustand eines Systems beschreibt, und damit eine der drei Grundvariablen thermodynamischer Zustandsgleichungen ist. Definiert als Kraft pro Flächeneinheit ist die Grundgröße 1 Pascal ($= 1 \text{ N/m}^2$) in der geo-relevanten Druckskala (Abb. 1) eine verschwindend kleine Einheit, so daß die Verwendung von „kilobar“ ($1 \text{ kbar} = 10^8 \text{ Pa}$) und „Gigapascal“ ($1 \text{ GPa} = 10^9 \text{ Pa}$) die für das tiefe Erdinnere angemessenen Größenordnungen sind, und daher auch die in der geowissenschaftlichen Forschung gebräuchlichen Druckeinheiten darstellen. Die methodische Entwicklung von Apparaten, um Drücke dieser Größenordnung zu erzeugen, ist mannigfaltig. Unterschiedliche Entwicklungsstrategien beruhen auf der Tatsache, daß Hochdruckforschung nicht nur für Geowissenschaftler, sondern auch für Festkörperphysiker und -chemiker bzw. in der technischen Anwendung, selbst im militärischen Bereich hinsichtlich der Auswirkungen durch Nukleardetonationen erzeugter Drücke, sehr breite Anwendung fand und findet (HOLLOWAY & WOOD, 1988; SHERMAN & STADTMULLER, 1987; EREMETS, 1996; HOLZAPFEL & ISAACS, 1997).

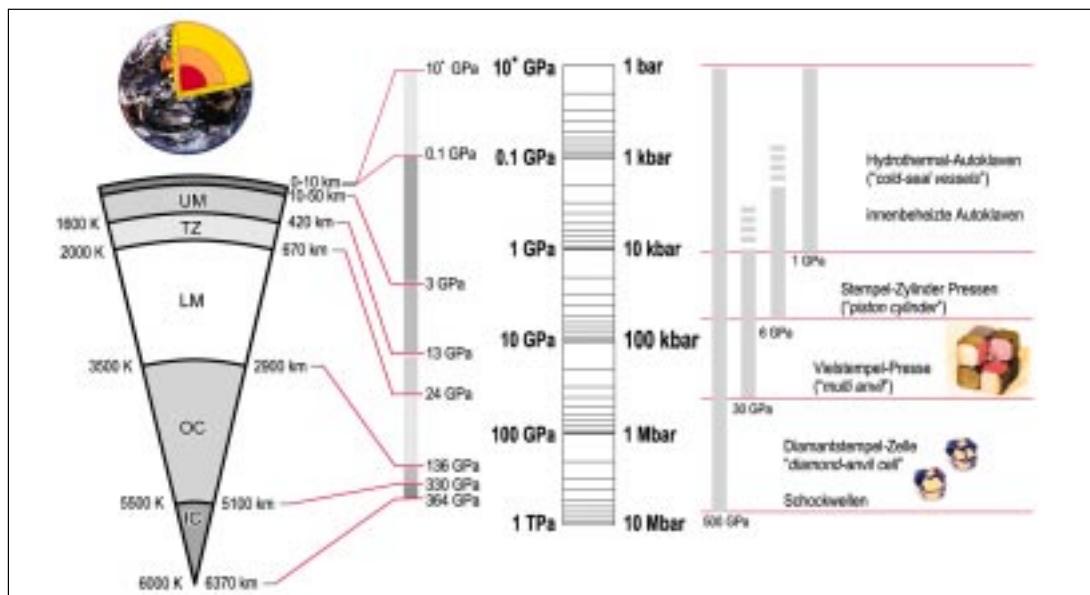


Abb. 1

Geo-relevante Druckskala und Bezug zu den für die einzelnen Methoden

der Druckerzeugung experimentell erreichbaren Druckbereichen.

UM = Oberer Erdmantel, TZ = Übergangszone, LM = Unterer Erdmantel,

OC = äußerer Erdkern, IC = Innerer Erdkern (10^* = 10^{-4}).

Prinzipiell wird bei den Methoden zur Druckerzeugung zwischen *statischen* und *dynamischen* Verfahren unterschieden, je nachdem ob zeitlich unbegrenzt stabile Drücke ohne nennenswerte Fluktuationen erzeugt werden, oder die Druckgeneration eine (definierte) Funktion der Zeit ist. In der Experimentellen Petrologie haben sich vor allem die statischen Verfahren etabliert. Für die experimentelle Simulation der Mineralogie in der Erdkruste haben die Technologien von Hydrothermal-Autoklaven („Cold-seal vessels“, „Tuttle-bomb“; siehe Referenzen in HOLLOWAY & WOOD, 1988; KERRICK, 1987), bzw. innenbeheizter Druckautoklaven (HOLLOWAY, 1971; LOFGREN, 1987) breite Anwendung gefunden. In diesen Apparaturen dienen Wasser bzw. Gase als druckübertragende Medien, die es erlauben, Drücke bis maximal 1 GPa bei Temperaturen bis zu 1100°C routinemäßig zu erzeugen, und dabei vor allem auf Mineralsynthesen bzw. Untersuchungen von Mineralreaktionen und deren Kinetik angewandt werden. Weitauß höhere Drücke bis etwa 5 - 6 GPa lassen sich mit den sogenannten Stempel-Zylinder Pressen („piston-cylinder“) und Gürtel-Pressen („belt apparatus“) erzeugen (BOYD & ENGLAND, 1960; JOHANNES et al., 1971; MIRWALD et al., 1975; BOETTCHER et al., 1981; BREY et al., 1990), die damit gerade jenen Druckbereich abdecken, der die mineralogischen Prozesse innerhalb der Erdkruste bzw. in der obersten Bereichen des Oberen Erdmantels bestimmt. Drücke bis in den Bereich des Unteren Erdmantels von bis zu 30 GPa werden in sogenannten Viel-Stempel („multi-anvil“) Pressen erzielt (AKIMOTO & MANGHNANI, 1982; LIEBERMANN et al., 1985; MANGHNANI & SYONO, 1987; SYONO & MANGHNANI, 1992; MANGHNANI & YAGI, 1998), bei denen über mehrere ineinander gesetzte Stempelsysteme aus Hartmetallen, Wolframkarbid- bzw. Sinterdiamant-Stempeln eine quasi allseitige Druckübertragung auf die Probe erreicht wird.

Drücke über 30 GPa bis zu den maximal je erreichten Drücken im Megabar-Bereich decken nur noch die Techniken der Diamantstempel-Zelle und Schockwellen-Verfahren ab. Während die Anwendung von Diamantstempel zur Druckerzeugung noch zu den statischen Verfahren der Druckgeneration zu zählen ist, stellt die Technologie der Schockwellen-induzierten Druckerzeugung, bei der ein durch eine kontrollierte Explosion beschleunigtes Projektil auf eine Probe auftrifft (WALSH & CHRISTIAN, 1955; AHRENS, 1980), in ihrer Anwendung ein klassisches dynamisches Verfahren dar. Mittels beider Verfahren können heutzutage Spitzendrücke von bis zu ≈ 5 Megabar erzielt werden, also Drücke, die selbst die Bedingungen im Zentrum des Erdkernes (3.64 Mbar, MELCHIOR, 1986; ANDERSON, 1989) deutlich übersteigen.

Prinzip und Funktion der Diamantstempel-Hochdruckzelle

Die Ursprünge dieser Technologie, nämlich hohe Drücke mittels Druckstempel aus geschliffenen Diamant-Einkristallen zu erzeugen, liegt bereits 40 Jahre zurück, als simple optische Beobachtungen bzw. erste spektroskopische Messungen mit Hilfe von „*Diamant-Fenstern*“ durchgeführt wurden (WEIR et al., 1959; VAN VALKENBURG, 1963). Die historische Geschichte und Weiterentwicklung des damit entstandenen Konzepts der Diamantstempel-Zelle („diamond anvil cell“, DAC) ist ausführlich dargestellt in den Übersichtsartikeln von BASSETT (1979), HAZEN & FINGER (1982) und JAYARAMAN (1983).

Die eigentliche Erzeugung von hohen Drücken in der DAC erfolgt durch Kompression einer zylindrischen Druckkammer, die ein Bohrloch in einer Metallabdichtung („gasket“) ist und von der jeweiligen Külasse („culet“) der beiden (als modifizierte Brillanten gefertigten) Diamanten abgedichtet wird (Abb. 2).

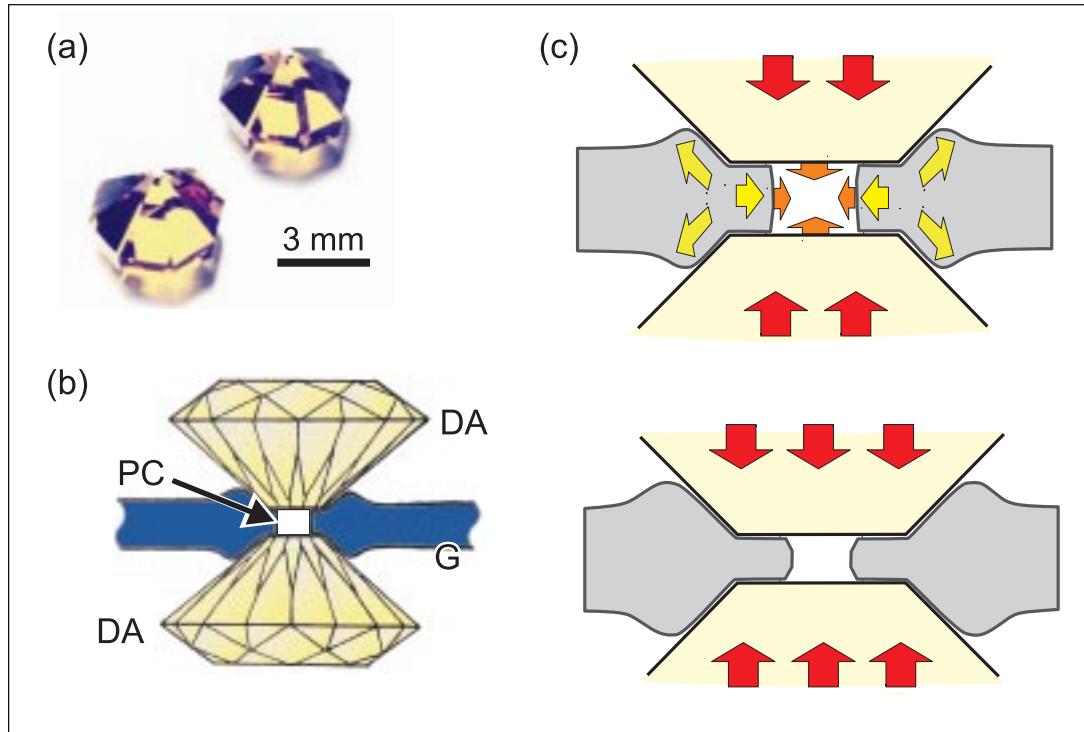


Abb. 2

- Prinzip der Druckerzeugung durch Diamantstempel:
- (a) synthetische Stempeldiamanten für die Anwendung im Mbar Bereich (Sumicrystal®, 0.5 ct.; aus SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES Ltd.);
 - (b) Anordnung der Stempeldiamanten (DA) und der Metallabdichtung (G) zur Erzeugung der Druckkammer (PC);
 - (c) schematische Darstellung der Verformung innerhalb der Metallabdichtung, die zur Volumensreduktion der Druckkammer führen.

Die Druckkammer, die in der Regel wenige Zehner μm bis maximal 0.5 mm im Durchmesser mißt, ist mit einem auch unter hohen Drücken hydrostatisch bzw. quasi-hydrostatisch wirkenden druckübertragenden Medium, z.B. Ethanol-Methanol bzw. verflüssigten Edelgasen (PIERMARINI et al., 1973; MILLS et al., 1980), gefüllt. Dieses komprimierte Fluid bewirkt die eigentliche (im hydrostatischen Fall allseitig gleichmäßige) Druckübertragung auf die ebenfalls in der Druckkammer befindliche Probe. Durch die auf die beiden Stempeldiamanten entgegen gesetzte Kräfte wird die zwischen den beiden Diamanten befindliche Metallabdichtung plastisch und elastisch derart verformt, daß die zentrale Druckkammer in ihrer Größe reduziert wird. Als Folge der Volumensreduktion und gleichzeitiger Kompression des Fluides nimmt der hydrostatische Druck des Druckmediums zu (Abb. 2).

Die Kraftausübung auf die beiden Diamanten erfolgt durch die eigentlichen Rahmenteile der Zelle mit unterschiedlich komplizierten Mechaniken für die Druckgeneration bzw. Justiermöglichkeiten (Abb.3). Details zu den einzelnen DAC Komponenten, den verschiedenen Designs bzw. präparative Anleitungen zum Aufbau eines solchen Hochdruckexperiments in der DAC geben HAZEN & FINGER (1982), JEPHCOAT et al. (1987), DUNSTAN & SPAIN (1989), SPAIN & DUNSTAN (1989) und HOLZAPFEL & ISAACS (1997).

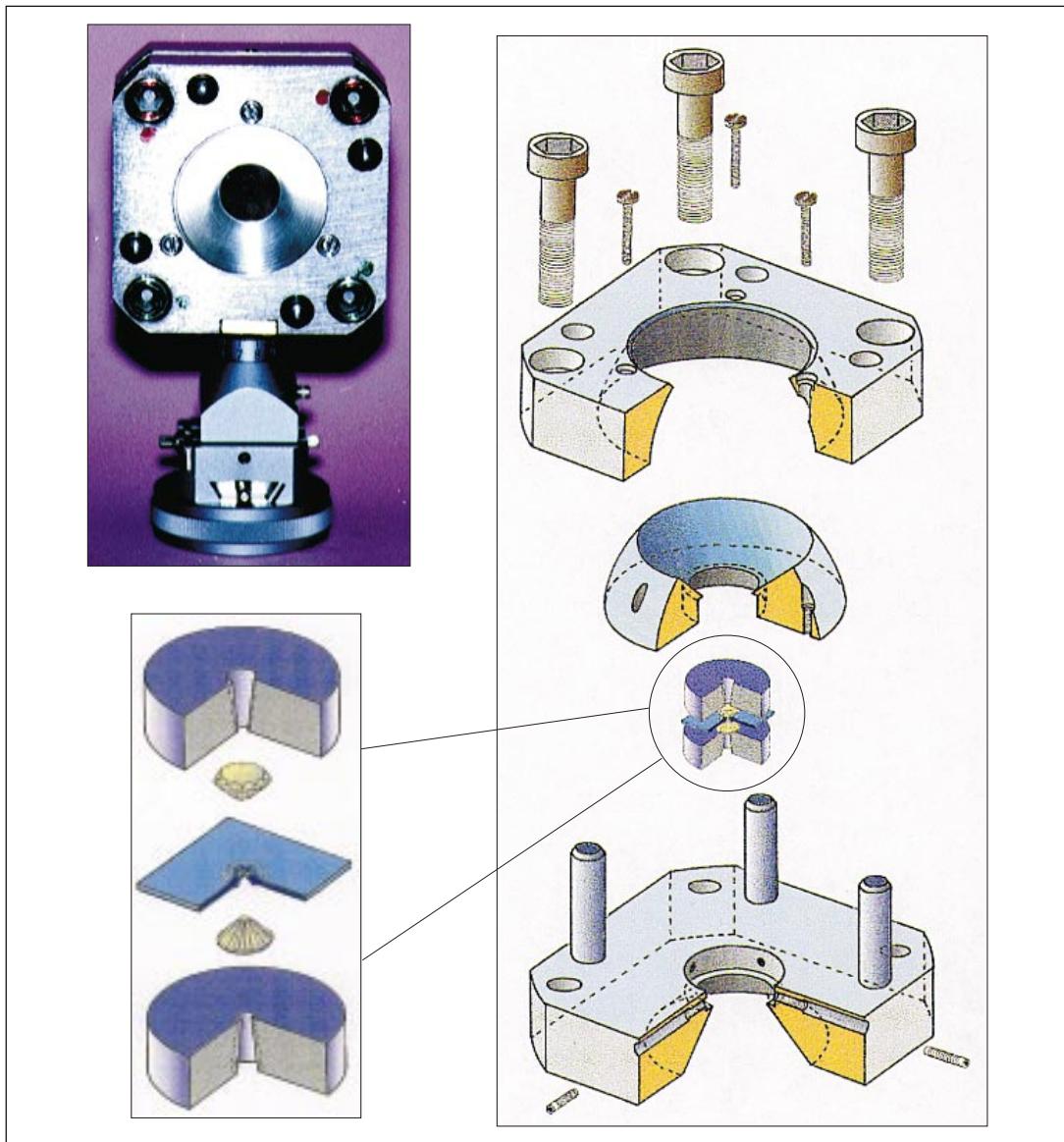


Abb. 3

Design einer Diamantstempel-Zelle für Röntgen-Einkristalldiffraktion (nach ALLAN, MILETICH & ANGEL, 1996). Die zur Druckerzeugung notwendigen Kräfte werden mechanisch durch 4 Schrauben erzeugt, welche die beiden Trägerplatten aus Stahl (Kantenlänge: 5 cm) verbinden. Die Kraftübertragung auf die Diamanten erfolgt durch die auch für Röntgen-Strahlung transparenten Beryllium-Trägerscheiben (1.2 cm Durchmesser).

Für die Bestimmung des Druckes in der DAC wurden verschiedene Methoden entwickelt, von denen die Methode der *laser-induzierten Fluoreszenz* an Rubin (BARNETT et al., 1973; MAO et al., 1986) bzw. neuerdings auch an REE-hältigen Verbindungen als optische Drucksensoren (z.B. HESS & EXHAROS, 1989; COMODI & ZANAZZI, 1993; siehe auch Referenzen in HOLZAPFEL & ISAACS, 1997) am häufigsten angewandt wird. Äußerst präzise Druckbestimmungen werden durch interne Beugungs-Standards unter Anwendung der jeweiligen Zustandsgleichung erzielt (ANGEL, 1993; ANGEL et al., 1997). Auch die Zustandsgleichungen flüssiger Phasen, z.B. von Wasser, werden zur Druckbestimmung angewandt (SHEN et al., 1992). All diese Druckstandards beziehen sich jedoch meist auf die ursprüngliche Zustandsgleichung von NaCl (DECKER, 1971), so daß Gegenstand aktueller Diskussionen die Entwicklung einer unabhängigen absoluten Druckskala durch simultane Anwendung mehrerer Methoden in der DAC ist (BASSETT et al., 1997; ZHA et al., 1997a) ist.

Das methodische Spektrum der Anwendbarkeit

Die außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften des Diamanten, z.B. seine elastischen Eigenschaften und die daraus resultierende enorm hohe mechanische Belastbarkeit, die hohe Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig extrem niedriger thermischer Ausdehnung, oder auch sein chemisch inertes Verhalten, sind ideale Voraussetzung für die vielseitige Anwendung als extrem belastbare Komponente zur Druckerzeugung (RUOFF, 1979; ADAMS & SHAW, 1982; SEAL, 1984). Darüber hinaus erlaubt die Transparenz bezüglich eines weiten Bereiches des Spektrums elektromagnetischer Strahlung Zustände und Eigenschaften von Proben und deren Änderungen *in-situ* zu beobachten bzw. unter Anwendung verschiedener Methoden direkt zu untersuchen. In diesem Sinne sind die Diamanten, die ja eigentlich primär die Funktion der Kraftübertragung von den mechanischen Rahmenteilen der Zelle auf die Probe haben, gleichzeitig auch als „*Fenster*“ zu verstehen.

Diese einzigartige Möglichkeit der direkten Beobachtung von Vorgängen, auch bis zu den maximal je erreichten Drücken von 0.55 TPa (= 550 GPa = 5500 kbar; XU et al., 1986), und die Tatsache, daß eine solche Hochdruckzelle mit sämtlichen notwendigen Komponenten eine Hochdruckapparatur von nur wenigen cm Größe darstellt, sind als klare Vorteile dieser Technologie gegenüber den anderen druckerzeugenden Methoden zu werten. Deutliche Nachteile sind die relativ kleine Probemenge im sub-mm³ Bereich und die Probleme, auch hohe Temperaturen >1000°C kontrolliert zu erzeugen (siehe auch Vergleiche in HOLLOWAY & WOOD, 1988). Relativ gut kontrollierte Temperaturen lassen sich durch externe Widerstandsheizungen (Abb. 4a) bis maximal 1200°C erzielen (BASSETT et al., 1993b; SCHIFERL et al., 1987). Höhere Temperaturen von bis zu 5700°C (WEATHERS & BASSETT, 1987) werden ausschließlich mit Hilfe von CO₂ oder Nd:YAG-Lasern erzielt (Abb. 4b), wobei mittels dieser Technologie (HEMLEY et al., 1987) ein oft nur wenige µm großer Bereich der Probe auf die entsprechende Temperatur erhitzt werden kann und enorme Temperaturgradienten die Bestimmung der Temperatur nur auf etwa ±100°C zulassen (siehe auch BOEHLER et al., 1990).

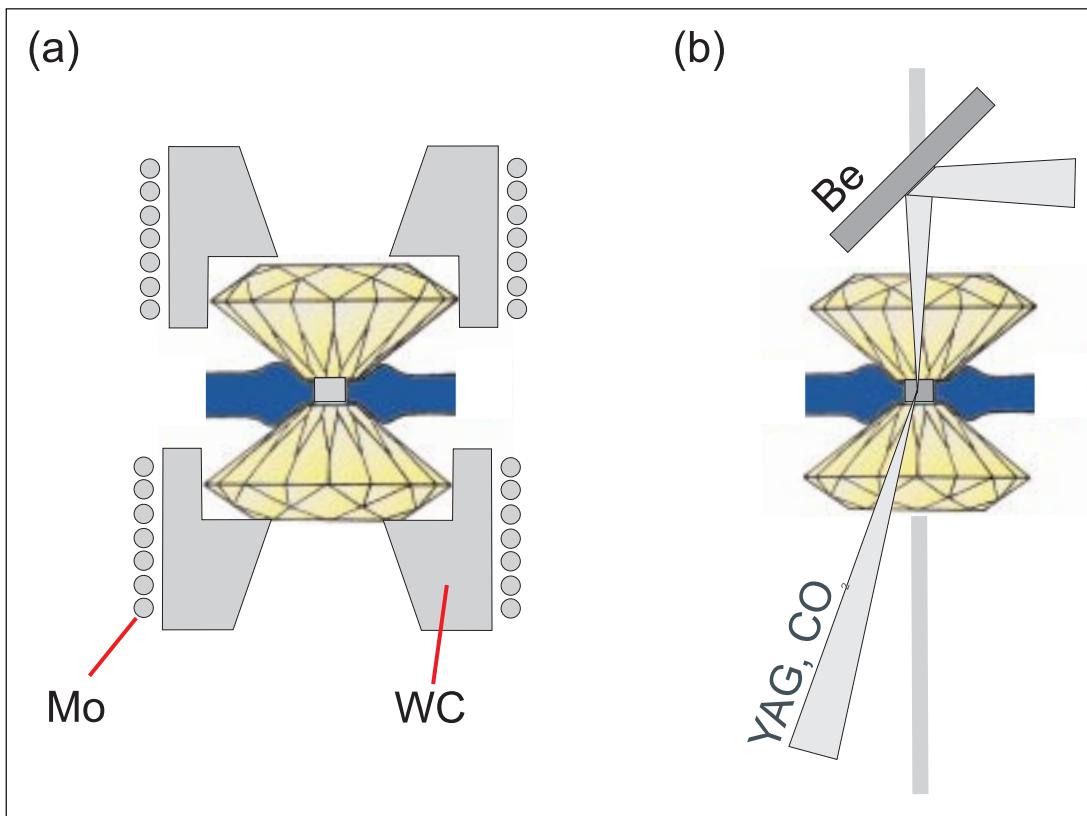


Abb. 4

Prinzip der externen Widerstandsheizung (a), und mittels fokussierter Laser (Nd:YAG oder CO₂) intern geheizter Diamantstempelzellen (b).

Mo = Molybdän-Heizdraht, WC = Wolframkarbid-Träger, Be = Berylliummetall-Spiegel.

Die Möglichkeit, die Vorgänge innerhalb der Druckkammer unter dem Mikroskop *direkt zu beobachten*, ermöglicht es, unterschiedlichste Zustandsänderungen unter hohen Drücken und Temperaturen *in-situ* zu verfolgen. So sind z.B. die Bestimmung der Liquidus-Solidus Kurve von Eisen unter kernrelevanten PT Bedingungen bzw. Untersuchungen des Eutektikums im System Fe-FeS unter Druck unter anderem durch Beobachtung der Schmelzbildung erfolgt (BOEHLER et al., 1990; BOEHLER, 1993; BOEHLER et al., 1996).

Auch Kristallisation, z.B. von Wasserstoff-Einkristallen aus einer H-He Gasmischung bei etwa 10 GPa (LOUBEYRE et al., 1996), konnte direkt unter dem Mikroskop verfolgt werden. Neben Festkörpern und Schmelzen sind auch Fluide bzw. deren Hydrothermalreaktionen oft Gegenstand von Untersuchungen in der DAC (SHEN et al., 1992). Die völlige Mischbarkeit zwischen koexistierenden Fluiden und einer silikatischen Schmelze sowie die Bestimmung des kritischen Punktes für den Übergang vom zwei- zum einphasigen System unter hohen Drücken wurden eben durch Beobachtung unter dem Mikroskop entdeckt (SHEN & KEPPLER, 1997).

Die Entwicklung der DAC war von Beginn an (WEIR, 1959) eng mit der Anwendung spektroskopischer Methoden verknüpft. Ihr Einsatz reicht vom niedrigenergetischen Bereich der Infrarot- und Ramanspektroskopie, über den Bereich des sichtbaren Lichtes (UV-VIS), Röntgenstrahlung (XRD, EXAFS & XANES) bis zu hochenergetischer Gammastrahlung (Mößbauer-Spektroskopie). Details zu den Adaptionen für die einzelnen spektroskopischen Methoden geben die Artikel von JAYARAMAN (1983), FERRARO (1984), MINOMURA (1985) und HOLZAPFEL & ISAACS (1997).

Für die experimentelle Geophysik von enormer Bedeutung ist die Anwendung von Ultraschall- bzw. Leitfähigkeitsmessungen in der DAC (POIRIER & PEYRONNEAU, 1992; SHANKLAND et al., 1993; SPETZLER et al., 1996), um die geophysikalisch bedeutenden elastischen Eigenchaften zu bestimmen bzw. Transportmechanismen unter hohen Drücken zu verstehen. Relativ weit verbreitete Anwendung, nicht nur in den Geowissenschaften sondern auch in der Festkörperphysik und -chemie, findet die DAC Technologie in der Diffraktometrie, sowohl an Pulvern wie auch an Einkristallen, als auch in der Anwendung winkel- bzw. energiedispersiver Verfahren (HAZEN & FINGER, 1982; JEPHCOAT et al., 1987; ANGEL et al., 1992; HOLZAPFEL & ISAACS, 1997). Kompressibilitätsstudien, die Bestimmung von Zustandsgleichungen für viele Minerale, sowie die atomaren Vorgänge, die für Stabilität von Phasen bzw. Phasenübergängen unter Druck verantwortlich sind, stellen die Hauptanwendungsgebiete der Beugungsverfahren unter Druck für die geowissenschaftliche Hochdruckforschung dar (HAZEN & FINGER, 1982; ANGEL & ROSS, 1996; 1997).

Gerade auf dem Gebiet der Röntgenanwendung muß man auch auf die enorme Bedeutung der hochleistungsfähigen Synchrotronquellen der 3. Generation in Frankreich (ESRF), den U.S.A. (Advanced Photon Source) und Japan (SPring8) verweisen, die gerade in den letzten Jahren eine weltweit unbeschreibliche Zunahme in der Anwendung für die Hochdruckforschung verzeichneten (HOLZAPFEL & ISAACS, 1997), und damit auch für die moderne mineralogische Forschung der Gegenwart praktisch unverzichtbar geworden sind.

Die Diamantstempel-Zelle und ihr Einsatz in den Geowissenschaften

Besonders in der Simultanwendung hoher Temperaturen und Drücke mittels der DAC Technik gibt es technisch bedingte Einschränkungen, den Gesamtbereich geo-relevanter PT Bedingungen abzudecken (Abb. 5). So ist es heutzutage relativ problemlos möglich, Drücke im Mbar-Bereich zu erzeugen, die auch den Druckbedingungen im Innersten des Erdkerns entsprechen. Jedoch gelingt dies nur bei wesentlich niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu den gängigen Modellen für das Temperatur-Druck Profil der Erde (ANDERSON, 1989).

PT Bedingungen, die dem Geotherm entsprechen, können derzeit routinemäßig bis in eine Tiefe von etwa ≈ 4000 km ($= \approx 2.5$ Mbar), also Bedingungen innerhalb des äußeren Erdkerns entsprechend, erreicht werden (Abb. 5). Eine Extrapolation der Entwicklungen der verschiedenen Techniken rund um das DAC Konzept in der Vergangenheit läßt aber erwarten, daß die experimentelle Nachstellung auch der Bedingungen im Erdkern bei 3.64 GPa und etwa 4800 - 6600°C (ANDERSON, 1989; POIRIER, 1991) in nicht allzu ferner Zukunft erzielt werden können.

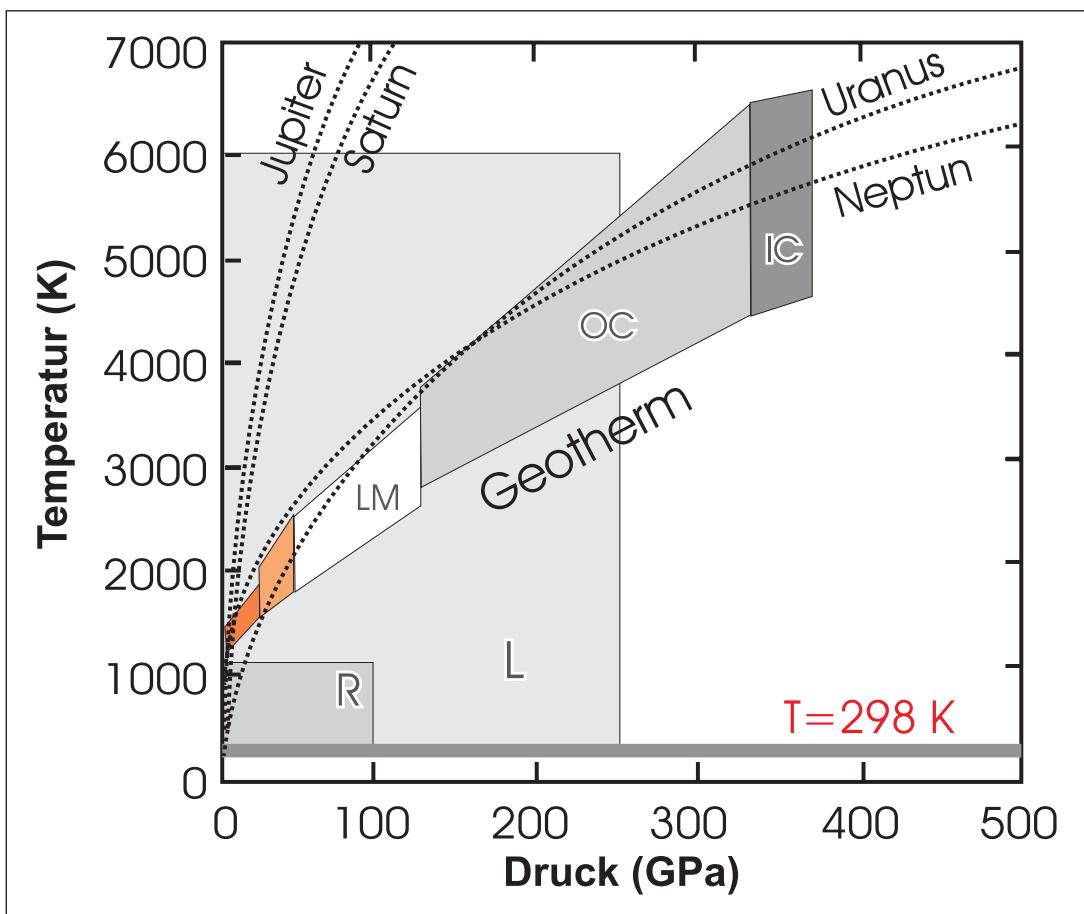


Abb. 5
 PT Bedingungen der Erde und der äußerer Planeten im Vergleich zu
 den mittels DAC Technologie experimentell erreichbaren Bedingungen.
 R = Widerstandsheizung, L = Laserheizung, (LM, OC, IC siehe Abb. 1).

Am aktuellen Stand der Kenntnisse über die Struktur, Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften der Erdmaterie in der Tiefe haben viele Experimente unter Verwendung der DAC Technologie maßgeblich beitragen können. So sind das Phasendiagramm von Eisen unter Drücken bis 2.5 Mbar und Temperaturen von 3500°C, die Phasengrenzen der vielseitig diskutierten β - und ϵ -Modifikationen (ANDERSON, 1995; 1997; ANDRAULT et al., 1997), sowie Solidus-Liquidus Kurven mit Hilfe von laser-geheizten Experimenten in der DAC untersucht worden (z.B. BOEHLER et al., 1990; BOEHLER, 1993). Hinsichtlich der vielfach für den Erdkern diskutierten Gehalte leichter Elemente (RINGWOOD, 1979; STEVENSON, 1981; JEPHCOAT & OLSON, 1987), konnte die Löslichkeit von O, S, bzw. H in Eisen bei hohen HP-HT Bedingungen durch experimentelle Arbeiten in der DAC nachgewiesen werden (z.B. KNITTLE & JEANLOZ, 1986; FUKAI & SUZUKI, 1986; BOEHLER, 1996).

Für die PT Bereiche des Erdmantels, die auch experimentell durch alternative Methoden, z.B. durch die Vielstempel-Presse erreicht werden können, hat sich die DAC Methode für ihren Einsatz zur Bestimmung präziser Kompressibilitätsdaten, Messung thermischer Expansion unter Druck (siehe Referenzen in POIRIER, 1991; KNITTLE, 1995; ANGEL & ROSS, 1997) bzw. auch für Messungen elastischer Eigenschaften von Mineralphasen unter Druck (z.B. ZHA et al., 1997b; REICHMANN et al., 1998) ausgezeichnet.

Abgesehen von den Prozessen in den Tiefen unserer Erde muß man auch die Berührungs punkte der DAC Technologie zu extraterrestrischen Vorgängen unter hohen Drücken erwähnen. Viele unserer benachbarten Himmelskörper in unserem Sonnensystem, vor allem die äußeren Planeten in unserem Sonnensystem, z.B. Jupiter, Saturn und Neptun, sind bekannt dafür, zum Teil zu beträchtlichen Teilen aus kondensierter volatiler Materie, z.B. H_2O , CH_4 und NH_3 zu bestehen (ANDERSON, 1989). Dichte Gase (LOUBEYRE et al., 1996; AKAHAMA et al., 1997) und Eis-Modifikationen (PRUZAN et al., 1993; LOBBAN et al., 1998) bzw. neue Klassen dichtge packter molekularer Verbindungen, z.B. Gas-Hydrat-Clathrate (PAUER et al., 1995; KUHS et al., 1997), erheben den Anspruch, wesentliche Bestandteile des tiefen Inneren dieser äußeren Planeten und deren Monde zu sein (HEMLEY, 1997). In Analogie zur Mineralogie der Erde ist daher der Einsatz der DAC-Hochdrucktechnologie für die experimentelle Simulation dieser extraterrestrisch-mineralogischen Verhältnisse in ihrer Bedeutung zumindest gleichgestellt der Bedeutung für die Erforschung der Erde selbst.

Übergangsmetall-Dimere in Silikaten unter hohen Drücken und deren geochemische Bedeutung – Beispiel einer experimentellen Anwendung

Abschließend soll anhand eines ausgewählten Beispiels demonstriert werden, welchen Beitrag die DAC-Technologie für die Erkenntnisse zur Geochemie unserer Erde und deren Evolution zu leisten in der Lage ist, im speziellen Fall zur Geochemie der siderophilen Übergangsmetalle. Die Hintergründe der außergewöhnlichen und lange unverstandenen Stabilität von Chrom(II)orthosilikat, Cr_2SiO_4 , nämlich die Bildung eines Chrom-Dimers mit den Charakteristika einer Metall-Metallbindung, konnten unter anderem mit Hilfe von Hochdruckuntersuchungen in der DAC beleuchtet werden. Der erstmalige Nachweis eines Übergangsmetall-Dimers als Spezies in einem Silikat eröffnet neue Perspektiven zur Geochemie der Übergangsmetalle und verwandter Elemente.

Sowohl simple kristallchemische Argumente die atomaren Größenverhältnisse betreffend, als auch thermodynamische Überlegungen bezüglich der partiellen molaren Volumina in $(Mg,Cr)_2SiO_4$ Mischkristallen legten die Existenz von Chrom(II)orthosilikat als Endglied mit Olivinstruktur nahe (MULLER & ROY, 1974; LI et al., 1995). Tatsächlich wurde Cr_2SiO_4 mit einer völlig anderen Struktur, nämlich isotyp zu der des Thenardits, gefunden (DOLLASE et al., 1994), die üblicherweise bei Silikaten nur für Kationen erwartet wird, die wesentlich größer als Cr^{2+} sind (MULLER & ROY, 1974). Verglichen mit den vielen isostrukturellen Verbindungen zeigte sich, daß das Chromatom jedoch von der zentralen Position der sechsfach-koordinierten Punktlage stark abgerückt ist und dabei annäherungsweise eine verzerrt planar-quadratische Konfiguration mit vier der sechs umgebenden Sauerstoffatome erreicht (DOLLASE et al., 1994; MILETICH et al., 1997b).

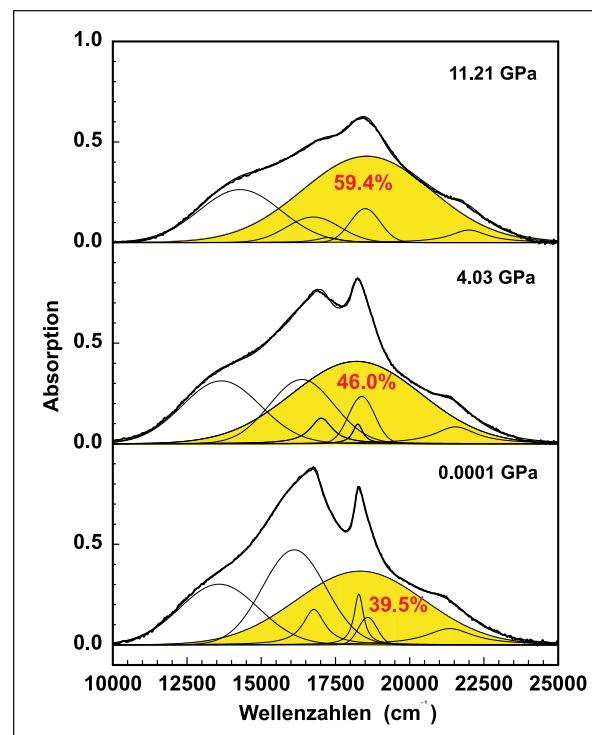
Gleichzeitig aber kommen sich damit auch die Chromatome zwischen benachbarten Polyedern bis auf etwa 2.75 Å nahe, einen Abstand, der eine intermediäre Stellung einnimmt zwischen der einer typischen Mehrfachbindung in zweikernigen Komplexen (1.83 bis 2.54 Å; COTTON & WALTON, 1993) und üblichen nicht-bindenden Kation-Kation Abständen in oxidischen Verbindungen (> 3.1 Å).

Untersuchungen an Einkristallen unter hohen Drücken erschienen vielversprechend hinsichtlich des Nachweises der vermuteten Bindungswechselwirkung zwischen den Chromatomen. Die Bestimmung der Kristallstruktur unter hohen Drücken unter Anwendung von Einkristall-Röntgenbeugung in der DAC (MILETICH et al., 1998a) zeigt, daß das Chromatom auch unter Druck die exzentrische Position beibehält und sich nicht, wie durch Modellierungen errechnet, einer zentraleren Position innerhalb der verzerrt-oktaedrischen Lücke annähert. Im Vergleich zum Hochdruckverhalten des analogen Cadmiumsilikates (MILETICH et al., 1998b) belegen vor allem die Kompressibilitäten der Kation-Kation Abstände, sowie subtile Unterschiede im Verhalten der geometrischen Bindungsverhältnisse den Einfluß der elektronischen Struktur bzw. der Metall-Metall Wechselwirkung. Die Messung der Absorptionsspektren und deren Änderungen mit zunehmendem Druck (Abb. 6), ebenfalls durchgeführt an Einkristallen in der DAC (MILETICH et al., 1998a), belegt die relative Zunahme jener Absorptionsbande, die durch ihr Auftreten in polarisierten Spektren mit $E//c$ (also parallel zum Vektor der vermeintlichen Metall-Metall Interaktion) bzw. durch deren Halbwertsbreite von $\approx 5000 \text{ cm}^{-1}$ Charakteristika einer Metall-Metall Wechselwirkung aufzeigt, und auch Unterschiede zum Absorptionsverhalten von isolierten planaren *high-spin d*4 Cr²⁺ Konfigurationen belegt (MILETICH et al., 1997a). Letztendlich werden diese Erkenntnisse mit den Ergebnissen von Dichtefunktionalberechnungen bzw. Messungen magnetischer Suszeptibilitäten komplementiert, die das antiferromagnetische Verhalten anhand von Spin-Paarung auch bei 1 bar belegen.

Abb. 6

Unpolarisierte Absorptionsspektren im UV-VIS Bereich (10000 - 25000 cm^{-1}) von Chrom(II)orthosilikat bei 1 bar, 4.03 GPa, und 11.21 GPa (nach MILETICH et al., 1998a).

Die Bande mit Polarisation $E//c$ und einer Halbwertsbreite von (5000 cm^{-1} (schraffiert dargestellt) gewinnt als einzige im Vergleich zu allen anderen Banden mit zunehmendem Druck an Intensität.



Dimerisation bzw. die Bildung von mehrkernigen Komplexen ist in der Chemie der d-Elemente, und auch für das Chrom, kein absolutes Novum (COTTON & WALTON, 1993). Eine gewisse Schlüsselrolle in der Bildung von Dimeren kommt dabei der Brückenwirkung anionischer Komplexe zu, die in der Regel funktionelle Gruppen, z.B. Carbonyle oder Karbonatgruppen, sind. Selten können diese auch tetraedrisch konfigurierte Anionenkomplexe sein, wie z.B. SO_4 oder PO_4 Gruppen. Silikat-Tetraeder sind im Vergleich zu diesen Anionenkomplexen wesentlich zu groß, und wurden als Einheiten mit Brückenfunktion in der Chemie bei Normaldrücken daher bislang noch nicht beobachtet. Erhöhter Druck, der die Anordnung innerhalb eines solchen Komplexes in eine kompaktere Form bringt, bzw. hohe Temperaturen, die den elektronischen Austausch fördern, können folglich als jene Parameter erachtet werden, die eine Bildung solcher zweikerniger Komplexe (Abb.7) auch in einer silikatischen Matrix unter entsprechenden PT Bedingungen ermöglichen. Gerade die Phasenbeziehungen in entsprechenden Systemen mit CrO-SiO_2 (GASPARIK, 1981; LI et al., 1995) belegen die Stabilisierung von Chrom(II)-orthosilikat unter Druck bzw. bei hohen Temperaturen. Auch die Tatsache, daß diese Phase bei 1 bar nur metastabil durch Abschrecken einer Schmelze erhalten werden kann (SCHEETZ & WHITE, 1972; GASPARIK, 1981; DOLLASE et al., 1994), legt die Vermutung einer Stabilisierung des Dimers bei hohen Temperaturen in der Schmelze nahe, die, unter hohen Drücken in den Subsolidus-Bereich verschoben, die Ausrichtung eines entsprechenden thermodynamischen Stabilitätsfeldes für Cr_2SiO_4 ermöglicht.

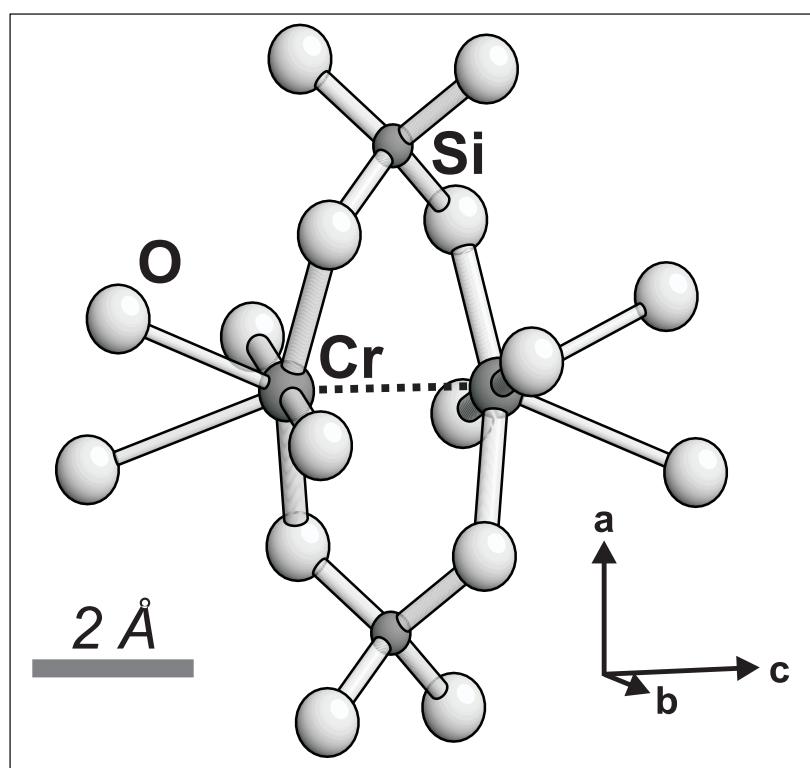


Abb. 7

Der Silikatbrücken-Komplex der zweikernigen Chromspezies in Chrom(II)-Orthosilikat, Cr_2SiO_4 . Die Metall-Metallbindung ist als punktierte Linie dargestellt, zwei der vier SiO_4 Tetraeder sind aus Übersichtsgründen nicht dargestellt.

Die Bildung von Übergangsmetall-Dimeren in Form von Silikatbrücken-Komplexen ist am Beispiel des Chrom(II)-Orthosilikates erstmalig nachgewiesen worden, unter anderem durch die Anwendung der DAC für Messungen unter hohen Drücken. Besonders für hochsiderophile d-Elemente, für die die Häufigkeiten im silikatischen Erdmantel nicht den experimentellen Befunden der Elementverteilung für simple Metall-Silikat Gleichgewichte entsprechen (DRAKE, 1989; HILLGREN et al., 1994), zeigt der Speziationswechsel vom Mono- zum Dimer einen zusätzlichen möglichen Lösungsweg für das als „excess siderophile element problem“ bekannte Dilemma auf. Bislang wurde diese Problematik auf eine mögliche ineffiziente Kernbildung mit unvollständiger Gleichgewichtseinstellung (JONES & DRAKE, 1986), auf Szenarien heterogener Akkretion (WÄNKE & DREIBUS, 1988; O’NEILL, 1991) bzw. auf Modelle der Gleichgewichtseinstellung unter relativ hohen Drücken an der Basis eines tiefen Magmaseans (LI & AGEE, 1996; RIGHTER et al., 1997) zurückgeführt. Hinweise auf einen Speziationswechsel könnten die Anomalien in der Löslichkeit hochsiderophiler Elemente in Silikatschmelzen bei extrem niedrigen Sauerstoffugazitäten geben (ERTEL et al., 1997a,b), die auch für Chrom vereinzelt beobachtet wurden (DRAKE et al., 1989). Auch wurde das Vorliegen eines Chrom-Dimers in Schmelzen unabhängig davon anhand von elektrochemischen Messungen postuliert (COLSON & COLSON, 1997). Der in Chrom(II)-orthosilikat bei Raumdruck und -temperatur metastabil erhaltene Zustand eines Dimers kann als Modell für das Vorliegen solcher Spezies auch für eine Reihe anderer Übergangsmetalle unter entsprechenden PT Bedingungen angesehen werden und eröffnet damit neue Perspektiven zur Geochemie der siderophilen Übergangsmetalle.

Danksagung

Die Verleihung des „*Felix-Machatschki-Preis*“ und die besondere Ehre als erster Preisträger ausgezeichnet worden zu sein, ist bislang einer der Höhepunkte meiner jungen wissenschaftlichen Tätigkeit, wofür ich der österreichischen Mineralogischen Gesellschaft und sämtlichen ihren Mitgliedern an dieser Stelle nochmals meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte. Ich möchte auch die Gelegenheit nützen, um allen meinen ehemaligen akademischen Lehrern und Kollegen in Österreich zu danken für die viele Mühe mir die „ersten Schritte“ in der Mineralogie als wissenschaftliche Disziplin beizubringen, bzw. für deren stete Unterstützung, die mir auch heute immer wieder noch zu Teil wird. Ich darf an dieser Stelle auch meinen Dank an das Bayerische Geoinstitut und alle seine Mitarbeiter richten, wo ich in den letzten vier Jahren die einzigartige Gelegenheit hatte, meine eigenen Forschungsideen im BGI-typischen Arbeitsstil einer „gelenkten Anarchie“ (Zitat Fritz Seifert) frei zu bestimmen und durchzuführen. Besonderen Dank im Zusammenhang mit dem hier präsentierten Cr_2SiO_4 Projekt möchte ich an R.J. Angel, G. Brandstätter, M. Nowak, F. Seifert, und R. Stranger richten. Letztendlich möchte ich auch dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung FWF (Wien), der Alexander von Humboldt Stiftung (Bonn), der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG (Bonn), und der European Synchrotron Radiation Facility ESRF (Grenoble), sowie den vielen Kollegen an den diversen Instituten in Basel, Bern, Berlin, Boulder, Canberra, Edinburgh, Grenoble, Hannover, Kopenhagen, Lille, München, Salzburg, Stony Brook, Tokyo, Wien und Zürich für die vielseitige Unterstützung bzw. für deren Kooperation bei der Durchführung von gemeinsamen Projekten danken, die damit zum Gelingen meiner Arbeiten maßgeblich beigetragen haben.

Literatur

- ADAMS, D.M. & SHAW, A.C. (1982): A computer-aided design study of the behaviour of diamond anvils under stress. - J. Physics D, Applied Physics 15, 1609-1635
- AHRENS, T.J. (1980) Dynamic compression of earth materials. - Science 207, 1035-1041
- AKAHAMA, Y., KAWAMURA, H., HÄUSERMANN, D., HANFLAND, M. & SHIMOMURA, O. (1995): New high-pressure structural transition of oxygen at 96 GPa associated with metallization in a molecular solid. - Phys. Rev. Lett. 74, 23, 4690-4693
- AKIMOTO, S. & MANGHNANI (Ed.) (1982): High-pressure research in geophysics. - Center of Academic Publication, Tokyo, 365 pp.
- ALLAN, D.R., MILETICH, R. & ANGEL, R.J. (1996): A diamond-anvil cell for single-crystal diffraction studies to pressures in excess of 10 GPa. - Rev. Sci. Instrum. 67, 3, 840-842
- ANDERSON, D.L. (1989): The theory of the Earth. - Black Scientific Publications, Boston, 366 pp.
- ANDERSON, O.L. (1995): Mineral physics of iron and of the core. - US National Report to International Union of Geodesy and Geophysics 1991-1994, Rev of Geophysics, Suppl. 429-442
- ANDERSON, O.L. (1997): Iron: beta phase frays. - Science 278, 821-822
- ANDRAULT, D., FIQUET, G., KUNZ, M., VISOCEKAS, F. & HÄUSERMANN, D. (1997): The orthorhombic structure of iron: an in situ study at high-temperature and high-pressure. - Science 278, 831-834
- ANGEL, R.J. (1993): The high-pressure, high-temperature equation of state of fluorite, CaF₂. - J. Phys. Cond. Matter, 5, L141-L144
- ANGEL, R.J., ALLAN, D.R., MILETICH, R. & FINGER, L.W. (1997) The use of quartz as an internal pressure standard in high-pressure crystallography. - J. Appl. Cryst. 30, 461-466
- ANGEL, R.J. & ROSS, N.L. (1996): Compression mechanisms and equation of state. - Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (1996) 354, 1-11
- ANGEL, R.J. & ROSS, N.L. (1997): Equation of state of mantle minerals from high-pressure diffraction. - Phys. Chem. Earth 22, 119-123
- ANGEL, R.J., ROSS, N.L., WOOD, I.G. & WOODS, P.A. (1992): Single-crystal X-ray diffraction at high pressures with diamond-anvil cells. - Phase Transitions 39, 13-32
- BARNETT, J.D., BLOCK, S. & PIERMARINI, G.J. (1973): An optical fluorescence system for quantitative pressure measurement in the diamond-anvil cell. - Rev. Sci. Instrum. 44, 1-9
- BASSETT, W.A. (1979): The diamond anvil cell and the nature of the Earth's mantle. - Ann. Rev. of Earth and Planet. Sci., 7, 357-384
- BASSETT, W.A., SHEN, A.H., BUCKNUM, M. & CHOU, I.-M. (1993a): Hydrothermal studies in a new diamond anvil cell. - In: R.C. LIEBERMANN & C.H. SONDERGELD (Eds), Schreiber Memorial Symposium, PAGEOPH, 141: 487-495
- BASSETT, W.A., SHEN, A.H., BUCKNUM, M. & CHOU, I.-M. (1993b): A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 °C. - Rev. Sci. Instrum 64: 2340-2345
- BASSETT, W.A., YONEDA, A., SPETZLER, H., ANGEL, R.J., CHEN, G. & SHEN, A.H. (1997): Prospects for a primary pressure scale by simultaneous ultrasonic interferometry and X-ray diffraction in a single-crystal in a diamond anvil cell. - First Intern. Press. Calib. Workshop, Misasa, Japan, Book of Abstracts: 3
- BOEHLER, R. (1993): Temperatures in the Earth's core from melting-point measurements of iron at high static pressures. - Nature 363, 534-536
- BOEHLER, R. (1996): Fe-FeS eutectic temperatures to 620 kbar. - Phys. Earth Planet. Inter. 96, 181-186
- BOEHLER, R., VON BARGEN, N. & CHOPELAS, A. (1990): Melting, thermal expansion, and phase transitions of iron at high pressures. - J. Geophys. Res. 95, 21731-21736

- BOETTCHER, A.L., WINDOM, K.E., BOHLEN, S.R. & LUTH, R.W. (1981): Low-friction anhydrous low-to-high-temperature furnace sample assembly for piston-cylinder apparatus. - Rev. Sci. Instrum. 52, 1903-1904
- BOYD, F.R. & ENGLAND, J.L. (1960): Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. - J. Geophys. Res. 65, 741-748
- BREY, G.P., WEBER, R. & NICKEL, K.G. (1990): Calibration of a belt apparatus to 1800°C and 6 GPa. - J. Geophys. Res. 95, 15603-15610
- COLEMAN, R.G., WANG, X. (1995): Ultrahigh Pressure Metamorphism. - Cambridge Topics in Petrology, Cambridge University Press, Cambridge, 528pp
- COLSON, R.O. & COLSON, M.C. (1997): Chromium, a dimer in silicate melts?: New electrochemical evidence addressing dimerization and the conditions under which it is important. - Lunar Planet. Sci. Conf. 28, 249-250
- COMODI, P. & ZANAZZI, P.F. (1993): Improved calibration curve for the Sm²⁺:BaFCl pressure sensor. - J. Appl. Cryst. 26, 843-845
- COTTON, F.A. & WALTON, R.A. (1993): Multiple bonds between metal atoms. - Oxford University Press, Oxford, 787 pp.
- DECKER, D.L. (1971): High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl. - J. Appl. Phys. 42, 3239-3244
- DOLLASE, W.A., SEIFERT, F. & O'NEILL, H.St.C. (1994): Structure of Cr₂SiO₄ and possible metal-metal interactions in crystal and melt. Phys. Chem. Minerals 21, 104-109
- DRAKE, M.J. (1989): Geochemical constraints on the early thermal history of the Earth. - Z. Naturforsch. 44a, 883-890
- DRAKE, M.J., NEWSOM, H.E. & CAPOBIANCO, C.J. (1989): V, Cr, and Mn in the Earth, Moon, EPB, and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. - Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 2101-2111
- DUNSTAN, D.J. & SPAIN, I.L. (1989): The technology of diamond anvil high-pressure cells: I. Principles, design and construction. - J. Phys. E.: Sci. Instrum. 22, 913-923
- EREMETS, M. (1996): High Pressure Experimental Methods. - Oxford Scientific Publications, Oxford University Press, Oxford, 390 pp.
- ERTEL, W., DINGWELL, D.B., O'NEILL, H.St.C. & SYLVESTER, P. (1997a): Experimentally determined solubilities of platinum and rhodium in a haplobasaltic silicate melt at 1300°C: Evidence for the effect of carbonyl complexing. EOS Transactions, Am. Geophy. Union 78, 17
- ERTEL, W., O'NEILL, H.St.C, DINGWELL, D.B. & SYLVESTER, P. (1997b): Experimentally determined solubilities of Pt and Rh in a haplobasaltic silicate melt at 1300°C, and calculated metal/silicate partition coefficients. 7th Ann. V.M. Goldschmidt Conf., Lun. Plan. Inst. Contrib., 921
- FERRARO, J.R. (1984): Vibrational Spectroscopy at High External Pressures. The Diamond-Anvil Cell. - Academic Press, New York, 264 pp.
- FUKAI, Y. & SUZUKI, T. (1986): Iron-water reaction under high pressure and its implication in the evolution of the Earth. - J. Geophys. Res. 91, 9222-9230
- GASPARIK, T. (1981): Some phase relations involving chromous pyroxenes and other Cr²⁺ bearing phases at pressures less than 1 atmosphere. Proc. 12th Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta Suppl. 1, 333-335
- HAZEN, R.M. & FINGER, L.W. (1982): Comparative Crystal Chemistry. - John Wiley & Sons, New York, 228 pp.
- HEMLEY, R.J. (1997): Looking down and looking in: diamond windows on planetary interiors. - Eur. J. Min 9, Suppl. 1, 6
- HEMLEY, R.J., BELL, P.M. & MAO, H.-K. (1987): Laser techniques in high-pressure geophysics. Science 237, 605-612
- HESS, N.J. & EXHAROS, G.J. (1989): Temperature and pressure dependence of laser induced fluorescence in Sm:YAG - a new pressure calibrant. - High Press. Res. 2: 57-64

- HILLGREN, V.J., DRAKE, M.J. & RUBIE, D.C. (1994): High-pressure and high-temperature experiments on core-mantle segregation in the accreting Earth. - *Science* 264, 1442-1445
- HOLLOWAY, J.R., (1971): Internally heated pressure vessels. - In G.C. ULMER (Ed.) *Research Techniques for High Pressure and High Temperature*. Springer Verlag, New York, 217-258
- HOLLOWAY, J.R. & WOOD, B.J. (1988): *Simulating the Earth. Experimental Geochemistry*. - Unwin Hyman, London, 196 pp.
- HOLZAPFEL, W. & ISAACS, N. (1997): High pressure techniques in chemistry and physics. A practical approach. - Oxford Scientific Publications, Oxford University Press, Oxford, 400 pp.
- HUTCHINSON, M.T., HARTE, B., HARRIS, J.W. & FITZSIMMONS, I. (1995): Inferences on the exhumation history of lower mantle inclusions in diamonds. - Sixth International Kimberlite Conference, Extended Abstracts, 242-244
- JAYARAMAN, A. (1983): Diamond anvil cell and high physical investigations. - *Rev. Mod. Phys.* 55: 65-108
- JEPHCOAT A. & OLSON, P. (1987): Is the inner core of the Earth pure iron? - *Nature* 325, 332-335
- JEPHCOAT, A.P., MAO, H.K., & BELL P.M. (1987): Operation of the megabar diamond-anvil cell. - In G.C. ULMER & H.L. BARNES (Ed.) *Hydrothermal Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York, 469-506
- JOHANNES, W., BELL P.M., MAO, H.-K., BOETTCHER, A.L., CHIPMAN D.W., HAYS J.F., NEWTON, R.C. & SEIFERT, F. (1971): An interlaboratory comparison of piston-cylinder pressure calibration of using the albite breakdown reaction. - *Contrib. Min. Petr.* 32, 24-38
- JONES, J.H. & DRAKE, M.J. (1986): Geochemical constraints on core formation in the Earth. - *Nature* 322, 221-228
- KERR, R.A. (1991): Deep rocks stir the mantle pot. - *Science* 252, 783
- KERR, R.A. (1993): Bits of the lower mantle found in Brazilian diamonds. - *Science* 261, 1391
- KERRICK, D.M. (1987): Cold-Seal Systems. - In G.C. ULMER & H.L. BARNES (Ed.) *Hydrothermal Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York (523 pp): 293-323
- KNITTLE, E. (1995): Static Compression Measurements of equation of state. - In AHRENS T.J. (Ed.) *Mineral Physics and Crystallography: A handbook of physical constants*. AGU Reference Shelf 2: 98-142
- KNITTLE, E. & JEANLOZ, R. (1986): High-pressure metallization of FeO and implications for the Earth's core. - *Geophys. Res. Lett.* 13, 1541-1544
- KUHS, W.F., CHAZALLON, B., RADAELLI, P.G. & PAUER, F. (1997): Cage occupancy and compressibility of deuterated N₂-clathrate hydrate by neutron diffraction. - *J. Incl. Phenom.* 29, 65-77
- LI, J. & AGEE, C.B. (1996) Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. - *Nature* 381, 686-689
- LI, J.-P., O'NEILL, H.St.C. & SEIFERT, F. (1995): Subsolidus phase relations in the system MgO-SiO₂-Cr-O in equilibrium with metallic Cr, and their significance for the petrochemistry of chromium. *J. Petrol* 36, 107-132
- LIEBERMANN, R.C., PREWITT, C.T. & WEIDNER, D.J. (1985): Large-volume high-pressure mineral physics in Japan. - *EOS Transactions, American Geophysical Union* 66, 138-139
- LOBBAN, C., FINNEY, J.L. & KUHS, W.F. (1998): Ice XII: The structure of a new phase of ice. - *Nature* 391, 268-270
- LOFGREN, G. (1987): Internally Heated Systems. - In G.C. ULMER & H.L. BARNES (Ed.) *Hydrothermal Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, New York (523 pp): 324-332
- LOUBEYRE, P., LE TOULLEC, R., HAEUSERMANN, D., HANFLAND, M., HEMLEY, R.J., MAO, H.-K. & FINGER, L.W. (1996): X-ray diffraction and equation of state of hydrogen at megabar pressures. - *Nature* 383, 702-704
- MANGHNANI, M.H. & SYONO, Y. (1987): High Pressure Research in Mineral Physics. - *Geophysical Monograph Series*, 39, 486 pp.

- MANGHNANI, M.H. & YAGI, T. (1998): Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature. - Geophysical Monograph Series, 101, 558 pp.
- MAO, H.-K., XU, J. & BELL, P.M. (1986): Calibration of the ruby pressure scale to 800 kbars under quasihydrostatic conditions. - *J. Geophys. Res.* 9, 4673-4676
- MELCHIOR, P. (1986) The physics of the Earth's core. - Pergamon Press, New York, 256 pp.
- MLETICH, R., ALLAN, D.R. & ANGEL, R.J. (1997a): The synthetic Cr²⁺ silicates BaCrSi₄O₁₀ and SrCrSi₄O₁₀: The missing links in the gillespite-type ABSi₄O₁₀ series. *Amer. Mineral.* 82, 697-707
- MLETICH, R., NOWAK, M., STRANGER, R., BRANDSTÄTTER, G., SEIFERT, F. & ANGEL, R.J. (1998a): High-pressure crystal chemistry of chromous orthosilicate, Cr₂SiO₄. A single-crystal X-ray diffraction and electronic absorption spectroscopy study. - *Phys. Chem. Minerals* (eingereicht)
- MLETICH, R., SEIFERT, F. & ANGEL, R.J. (1998b): Compression of cadmium orthosilicate, Cd₂SiO₄: A high-pressure single-crystal diffraction study. - *Z Krist.* 213, 288-295
- MLETICH, R., SEIFERT, F., ANGEL, R.J. & FINGER, L.W. (1997b) Binuclear [Cr₂]⁴⁺ complexes in Cr₂SiO₄ chromous orthosilicate: Evidence for metal-metal bonding from a compression study. - *Rev. High Press. Sci. Techn.* 6 (Spec. Issue), 728
- MILLS, R.L., LIEBENBERG, D.H., BRONSON, J.C. & SCHMIDT, L.C. (1980): Procedure for loading diamond cells with high-pressure gas. - *Rev. Sci. Instrum.* 51: 891-895
- MINOMURA, S. (Ed.) (1985): Solid State Physics under Pressure: Recent Advances with Anvil Devices. - KTK Scientific Publisher, Tokyo, 382 pp.
- MIRWALD P.W., GETTING, I.C. & KENNEDY, G.C. (1975): Low-friction cell for piston-cylinder high-pressure apparatus. - *J. Geophys. Res.* 80, 1519-1525
- MULLER, O. & ROY, R. (1974): The major ternary families. - Springer Verlag, New York, 1974,
- NIXON, P.H. (1987) Mantle Xenoliths. - John Wiley & Sons, New York, 844 pp.
- O'NEILL, H.St.C. (1991): The origin of the Moon and the early history of the Earth - A chemical mode. Part 2: The Earth. - *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1159-1172
- PAUER, F., KIPFSTUHL, J. & KUHS, W.F. (1995): Raman spectroscopic study on the nitrogen/oxygen ratio in natural ice clathrates in the GRIP ice core. - *Geophys. Res. Lett.* 2, 969-971
- PIERMARINI, G.J., BLOCK, S. & BARNETT, J.D. (1973): Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar. - *J. Appl. Phys.* 44, 5377-5382
- POIRIER, J.-P. (1991): Introduction to the Physics of the Earth's Interior. - Cambridge University Press, Cambridge, 264 pp.
- POIRIER, J.-P. & PEYRONNEAU, J. (1992): Experimental determination of the electrical conductivity of the material of the Earth's lower mantle. - In SYONO, Y. & MANGHNANI, M.H. (Eds) Geophysical Monograph Series, 67, 77-87
- PRUZAN, P., CHERVIN, J.C. & CANNY, B. (1993): Stability domains of the ice VIII proton-disordered phase at very high pressure and low temperature. - *J. Chem. Phys.* 99, 9842-9850
- REICHMANN, H.J., ANGEL, R.J., SPETZLER, H. & BASSETT, W.A. (1998): Ultrasonic interferometry and X-ray measurements on MgO in a new diamond anvil cell. - *Amer. Mineral.* (eingereicht)
- RIGHTER, K., DRAKE, M.J. & YAXLEY, G. (1997): Prediction of the siderophile element metal/silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C: the effect of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt composition. - *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 115-134
- RINGWOOD, A.E. (1979): Composition and origin of the Earth. - In MC.ELHINNEY, M.W. (Ed.): The Earth, its origin, structure, and evolution. New York, Academic press, 1-58
- RUOFF, A.L. (1979): On the yield strength of diamond. - *J. Appl. Phys.* 50, 3354-3356

- SCHEETZ, B.E. & WHITE, W.B. (1972): Synthesis and optical absorption spectra of Cr²⁺-containing orthosilicates. - Contrib. Mineral. Petrol. 37, 221-227
- SCHIFERL, D., FRITZ, J.N., KATZ, M., SCHAEFER, E.F., SKELTON, E.F., QADRI, S.B., MING, L.C. & MANGHNANI, M.H. (1987): Very high temperature diamond-anvil cell for x-ray diffraction: Application to the comparison of the gold and tungsten high-temperature-high-pressure internal standards. - In MANGHNANI, M.H. & SYONO, Y. (Eds). - High Pressure Research in Mineral Physics. Geophysical Monograph Series, 39, 75-83
- SEAL, A. (1984): Diamond anvils. - High Temp. High Press. 16, 573-578
- SHANKLAND, T.J., PEYRONNEAU, J. & POIRIER, J.-P. (1993): Electrical conductivity of the Earth's lower mantle. - Nature 366, 453-455
- SHEN, A.H., BASSETT, W.A. & CHOU, I.-M. (1992): Hydrothermal studies in a diamond anvil cell: pressure determination using the equation of state of H₂O. - In SYONO, Y. & MANGHNANI, M.H. (Eds) Geophysical Monograph Series 67, 61-68
- SHEN, A.H. & KEPPLER, H. (1997): Direct observation of complete miscibility in the albite-H₂O system. - Nature 385, 710-712
- SHERMAN, W.F. & STADTMULLER, A.A (1987): Experimental techniques in high-pressure research. - J. Wiley & Sons, New York, 471 pp.
- SPAIN I.L. & DUNSTAN, D.J. (1989): The technology of diamond anvil high-pressure cells: II. Operation and use. - J. Phys. E: Sci. Instrum. 22, 923-933
- SPETZLER, H., SHEN, A., CHEN, G., HERRMANNSDÖRFER, G., SCHULZE, H. & WEIGEL, R. (1996): Ultrasonic measurements in a diamond anvil cell. - Phys. Earth Planet. Inter. 98: 93-99
- STEVENSON, D.J. (1981): Models of the Earth's core. - Science 214: 611-619
- SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, Ltd.: Synthetic single-crystal diamond SUMICRYSTAL - General Catalog, 1-1, Koya-kita 1-Chrome, Itami, Hyogo, 664 Japan
- SYONO, Y. & MANGHNANI, M.H. (1992): High pressure research: Application to Earth and planetary sciences. - Geophysical Monograph Series, 67, 488 pp.
- VAN VALKENBURG, A. (1963): Visual observations of high-pressure transitions. - Rev. Sci. Instrum. 33, 1462-1466
- WÄNKE, H. & DREIBUS, G. (1988): Chemical composition and accretional history of the terrestrial planets. - Phil. Trans. Roy Soc. London A325, 545-557
- WALSH J.M. & CHRISTIAN R.H. (1955): Equation of state of metals from shock-wave measurements. - Phys. Rev. 97: 1544-1556
- WEATHERS, M.S. & BASSETT, W.A. (1987): Melting of carbon at 50 to 300 kbar. - Phys. Chem. Minerals 15: 105-112
- WEIR, C.E., LIPPINCOTT, E.R., VAN VALKENBURG, A. & BUNTING, E.N. (1959): Infrared studies in the 1- to 15-micron region to 30.000 atmospheres. - J. of Res. of Nat. Bur. Stand, Sect A, 63, 55-62
- XU, J.-A., MAO, H.-K. & BELL, P.M. (1986): High-pressure ruby and diamond fluorescence: Observations at 0.21 to 0.55 terrapascals. - Science, 232, 1404-1406
- ZHA, C.-S., DUFFY, T.S., DOWNS, R.T., MAO, H.-K. & HEMLEY, R.J. (1997a): Absolute pressure calibration in the high-pressure experiments with Brillouin scattering and X-ray diffraction. - First Intern. Press. Calib Workshop, Misasa, Japan, Book of Abstracts, 22
- ZHA, C.-S., DUFFY, T.S., MAO, H.-K., DOWNS, R.T., HEMLEY, R.J. & WEIDNER, D.J. (1997b): Single-crystal elasticity of β-Mg₂SiO₄ to the pressure of the 410 km seismic discontinuity in the Earth's mantle. - Earth Planet. Sci. Lett. 147, E9-E15