

**WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSSARBEIT
„EIGENSCHAFTEN DER BASALTSCHMELZE“**

INHALT

1. Vorbereitung der Basaltprobe für die Analyse	1
2. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Basaltgemischs	1
3. Thermische Eigenschaften	6
4. Phasenanalyse der Basaltproben	8
5. Bestimmung des Strukturkoordinationszustandes der Eisenkationen	19
6. Kurze Zusammenfassung	27

1. Vorbereitung der Basaltsprobe für die Analyse

Zwecks Analyse des Basaltgesteins wurde das ursprünglich gewonnene Gestein sorgfältig durchgemischt. Anschließend wurden Stichproben ausgesucht, welche durch eine Durchmischung eine Durchschnittsprobe ergaben. Die Stichproben wurden aus zwei verschiedenen Stellen entnommen: von der Oberfläche sowie aus dem unteren Teil. Die gewonnenen Gesteinsproben wurden zerbröckelt und anschließend in einer Kugelmühle zum Feinpulver zerkleinert.

2. Bestimmung der chemischen Zusammensetzung des Basaltgemischs

Die chemische Zusammensetzung einer Durchschnittsprobe des Basaltgesteins wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse des Basalts hat man auf dem Gerät Axios Advanced der Firma PANanalytical durchgeführt. Als Anregungslichtquelle wurde eine Röntgenröhre mit einer Rh-Anode und einer Kapazität von bis zu 4 kW verwendet. Die Messungen wurden im Vakuum bei ca. 3 Pa durchgeführt. Für die Analyse wurden zermalmte Proben zu den Pellets mit Polystyrol im Verhältnis von 1:12 gepresst. Die Gesamtmenge des Eisens ist als Fe_2O_3 dargestellt. Die Abweichung der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung betrug $\pm 0.1\%$.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der zubereiteten Proben, Massenprozent

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Basalt	44.4	15.3	2.3	10.4	10.4	10.9	2.0	4.3

Eine Detailanalyse der chemischen Zusammensetzung von Proben wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM) JSM5910LV (JEOL Serving Advance Technology) sowie einem energiedispersiven Röntgenmikroanalysator mit dem Aufsatz „Crystal“ (hergestellt von Oxford Instrument Analytical) durchgeführt. Die Beschleunigungsspannung der Elektronenstrahlkanone betrug 20 kV; verwendete Steigerungen - von x1500 aufwärts. Auf die Oberfläche der Proben wurde vor der Analyse eine Goldschicht mithilfe einer Scancoat Anlage (Edwards, Vereinigtes Königreich) thermisch aufgedampft.

Die SEM-Bilder der Scherfläche der Basaltproben sind auf der Abb. 1 dargestellt. Laut Angaben der Schermikroskopie hat das Gemisch eine mikroheterogene Struktur; helle und dunkle Teilbereiche mit einer deutlich verschiedenen chemischen Zusammensetzung konnten beobachtet werden (Tabelle 2).

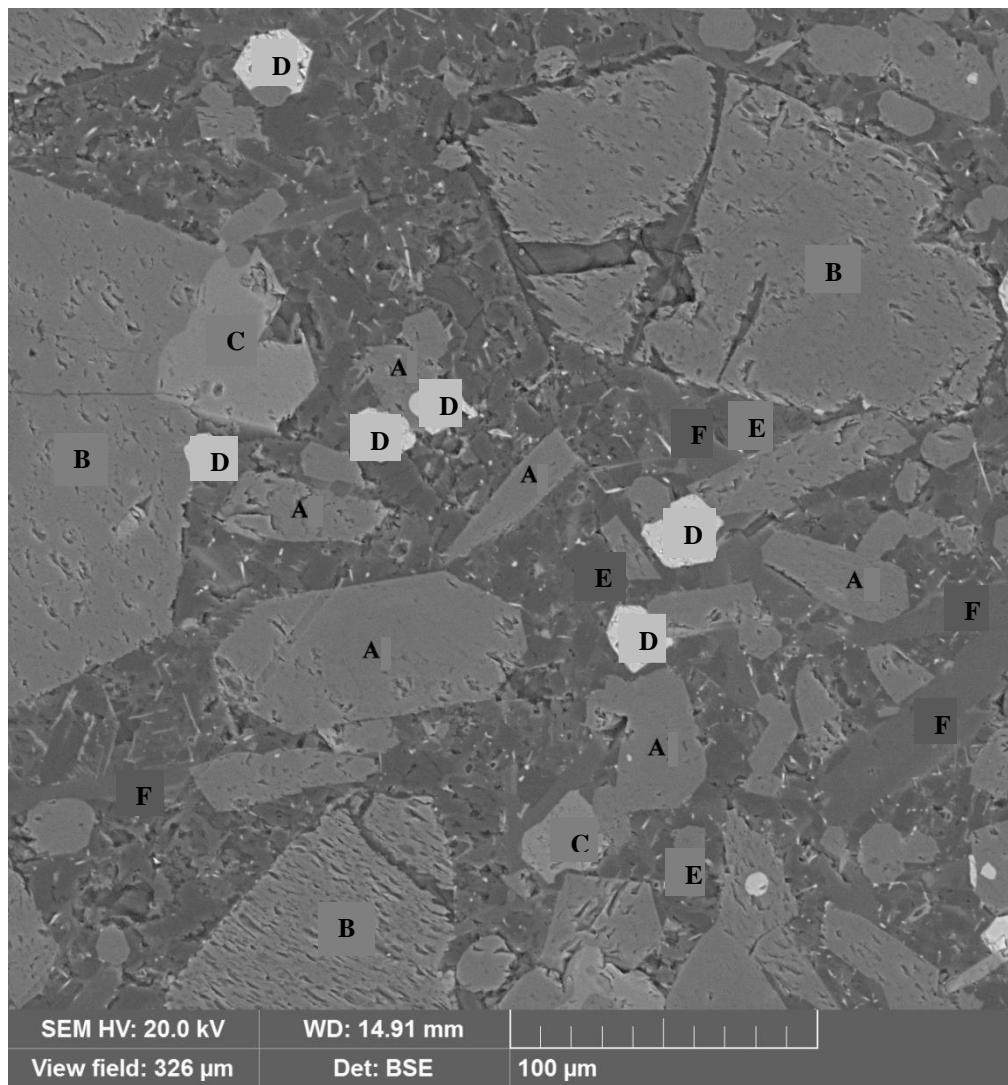


Abb. 1. SEM-Darstellungen des ursprünglichen Basaltgemischs

Die chemische Zusammensetzung vorhandener Phasen wurde mittels energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX-Analyse) bestimmt. Durchschnittswerte von fünf durchgeföhrten Messungen für jede Probe sind in Tabelle 2. zusammengefasst. Auf der Abb. 1. sind die analysierten Punkte auf der Basaltprobe mit Buchstaben gekennzeichnet. Auf der Abb. 2. sind die chemisch analysierten Punkte vergrößert dargestellt. Die Daten in der Tabelle 2. belegen, dass die Zusammensetzung des Basaltgesteins einen bemerkenswerten Unterschied sogar innerhalb eines Gesteinsstücks aufweist.

Tabelle 2. Ergebnisse der EDX-Analyse in bestimmten Scherpunkten, Massenprozent

Punkt	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂
A	49,1	5,9	2,3	6,9	21,4	13,8	-	0,5	-
B	50,4	20,1	-	18,8	1,5	7,3	-	1,2	-
C	25,8	16,7	9,2	23,4	11,1	12,6	-	1,3	-
D	-	8,3	16,1	70,7	-	4,0	-	-	0,9
E	52,1	27,3	-	1,1	0,4	-	3,6	15,5	-
F	54,1	29,2	-	0,6	11,2	-	0,5	4,5	-

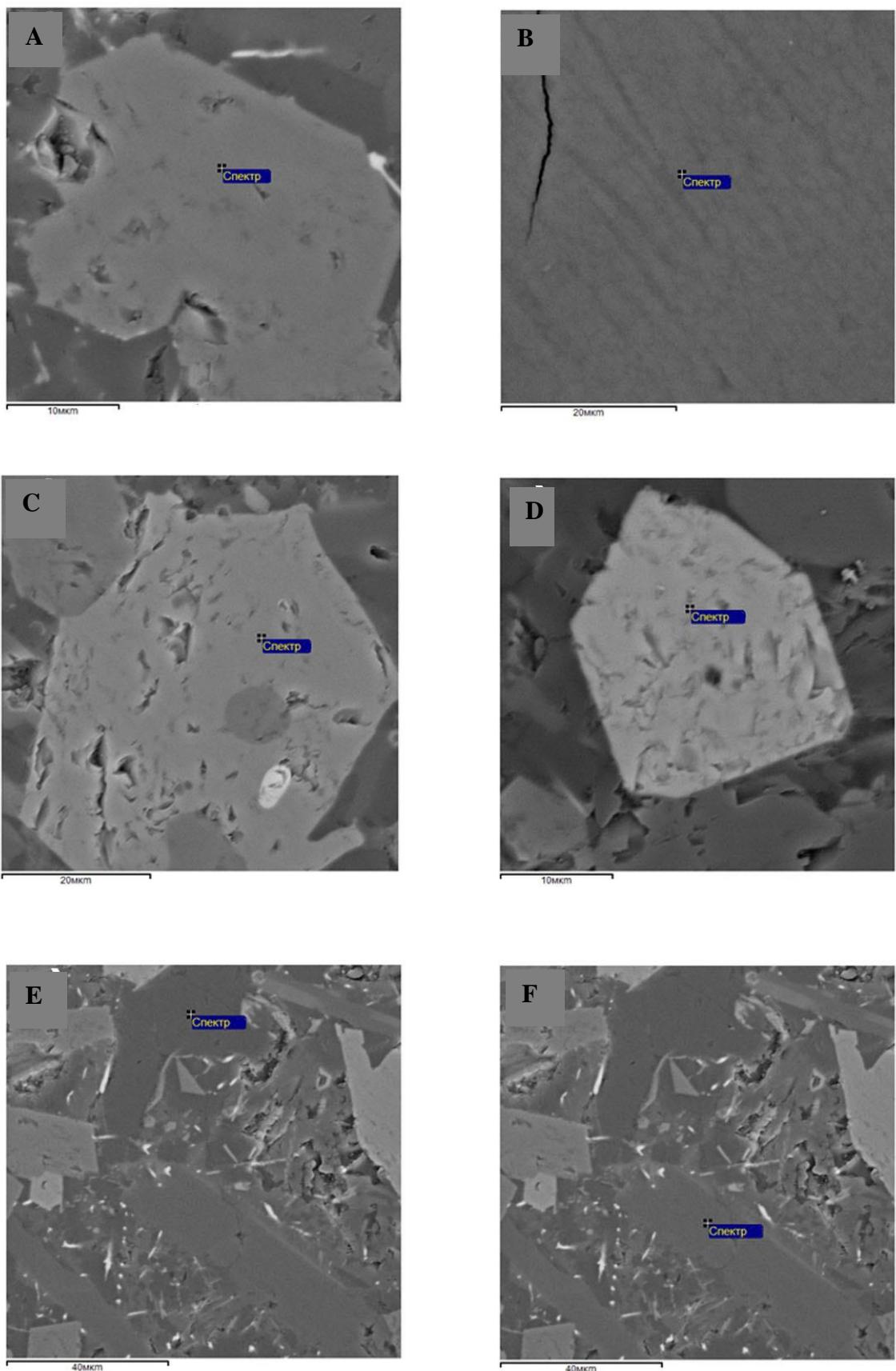


Abbildung 2. SEM-Darstellungen der einzelnen analysierten Scherpunkte des Gemisches

3. Thermische Eigenschaften

Die thermische Analyse des ursprünglichen Basaltgesteins wurde mithilfe eines Synchronthermoanalysators STA Jupiter 449C der Fa. NETZSCH mit einem Hochtemperaturofen (Betriebstemperatur = 20°C bis 1500°C) durchgeführt. Für die Experimente wurde ein hochempfindlicher Musterhalter mit Pt/Pt-Rh Thermoelementen verwendet. Während der Analyse kamen Platintiegel zum Einsatz (ein Probetiegel und ein Vergleichstiegel). Im Laufe der Analyse wurde eine Erhitzung mit der Geschwindigkeit von 10°C/Min von 20°C auf 1450°C eingeleitet, die Abkühlung bis hin zur Kristallisation erfolgte mit der Geschwindigkeit von 2°C/Min. Zwecks höherer Genauigkeit von Experimenten wurde eine Basislinie mit zwei leeren Tiegeln aufgenommen. Die Aufnahme der Probe im Probetiegel wurde in Relation zu genannter Basislinie durchgeführt. Die Masse der Initialauswaage betrug ca. 83,5 mg. Der Verfahrensfehler der Temperaturbestimmung betrug ± 2 °C.

Basalt stellt ein natürliches Mineral dar und enthält Komponente, deren Zusammensetzung Hydroxide und Karbonate einschließt. Das Vorhandensein solcher thermisch instabilen Verbindungen wurde durch die Ergebnisse der Thermoanalyse belegt. Die Erhitzungskurve DSC verdeutlicht eine Reihe von endothermen Effekten bei den Temperaturen von ca. 175°C, 507°C bzw. 628 °C, welche mit der Entfernung des gebundenen Wassers sowie der Auflösung von Magnesiumcarbonaten und Calciumcarbonaten zusammenhängen (Abb. 3). Die Temperatur des vollständigen Schmelzens der Basaltprobe beträgt 1176°C. Der Beginn des Schmelzens ist durch eine leichte Spur bei 1050°C gekennzeichnet. Auf der thermogravimetrischen Kurve ist im Temperaturintervall 25-1000°C eine fließende Gewichtsverringerung sichtbar (Abb. 4.). Bei Abkühlung ist die Geschwindigkeit der Temperaturveränderung geringer, die Thermoeffekte sind wesentlich schwächer ausgeprägt. Dabei sind zwei Spitzen der Kristallisation bei 1085°C bzw. 1110°C zu beobachten. Über der Schmelztemperatur befindet sich die Probe im flüssigen Zustand, und die Temperaturabhängigkeit ihrer Wärmekapazität unterscheidet sich von jener im kristallinen Zustand. Dadurch verändert sich nach dem Schmelzen die Neigung der DSC-Kurve.

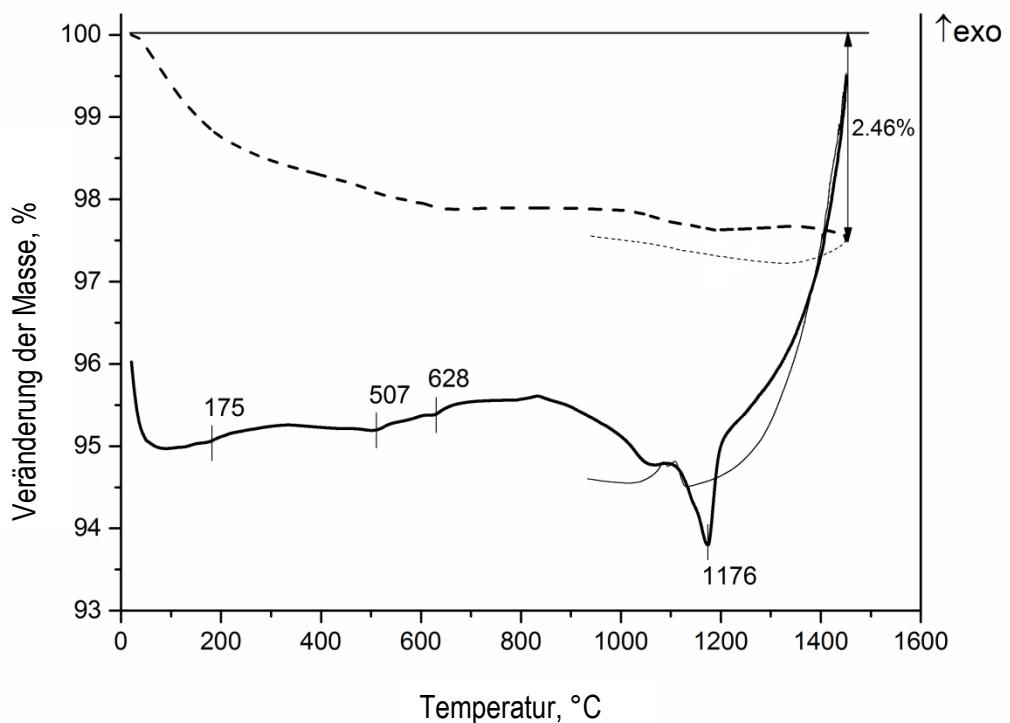


Abbildung 3. Erhitzungskurven DSC (durchgezogene Linien) и TG (punktierter Linien) des Basaltgemisches, aufgenommen an der Luft mit der Erhitzungsgeschwindigkeit von 10°C/Min.

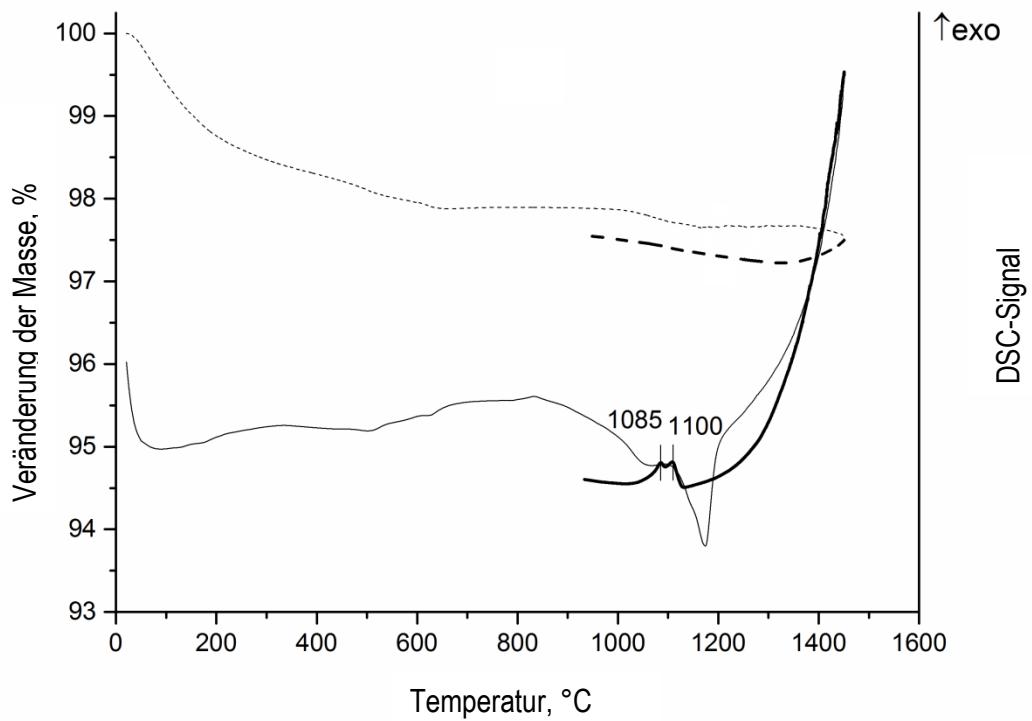


Abbildung 4. Abkühlungskurven DSC (durchgezogene Linien) и TG (punktierter Linien) des Basaltgemisches, aufgenommen an der Luft mit der Abkühlgeschwindigkeit von 2°/Min.

4. Phasenanalyse der Basaltproben

4.1. Zweck der Analyse:

Röntgenographische Untersuchung der Phasenzusammensetzung polykristalliner Basaltproben und durchschnittlicher Basaltproben, welche bei unterschiedlichen Temperaturen (1000°C, 1100°C, 1200°C bzw. 1300°C) eine Stunde lang geglüht und in Wasser gehärtet wurden. Um die wechselseitige Einwirkung von Basaltproben und Tiegelmaterial zu verhindern, wurden die Proben in Platintiegeln geglüht.

4.2. Geräte:

Die Untersuchungen der Phasenzusammensetzung der Proben wurden entsprechend den Röntgenaufnahmen mithilfe eines Pulverdiffraktometers Thermo ARL X-TRA (Reflex-Geometrie (Bragg-Brentano), CuK α Strahlung, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, Richtleiter Peltier) durchgeführt. Die Röntgenaufnahmen der Proben wurden bei Raumtemperatur im Intervall von 5°-70° 2 θ und mit einer Aufnahmgeschwindigkeit von 0,2°C/Min aufgenommen.

Die Röntgenaufnahmen wurden mithilfe der Datenbank „Powder Diffraction File“ des internationalen Zentrums ICDD hergestellt.

Für die quantitative Phasenanalyse hat man die Rietveld-Methode im Programm RIETAN97 angewendet. Die Strukturcharakteristika der gekennzeichneten Phasen wurden der JCSD-Datenbank (International Crystal Structure Data Base) entnommen. Bei der Bestimmung der quantitativen Phasenzusammensetzung der Proben hat man - neben den Parametern festgestellter Phasen – die Profilfunktionen festgelegt. In sämtlichen Proben wurden Phasen von unterschiedlichen Strukturtypen lokalisiert (Abb. 1. Bis 8.):

- 1) Phasen mit einer Augit-Struktur $[(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{Si}_2\text{O}_6)]$, (<http://www.mindat.org/min-419.html>)
Antiferromagnetikum, Pyroxen-Familie mit der gemeinsamen Formel $(\text{Ca},\text{Na})(\text{Mg},\text{Fe}^{2+},\text{Al},\text{Fe}^{3+},\text{Ti})[(\text{Si},\text{Al})_2\text{O}_6]$.
- 2) Phasen mit einer Illit-Struktur, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3)$, Gruppe der Schichtsilikate (<http://www.mindat.org/min-2011.html>), Glimmergruppe, dem Wesen nach ein K-armer Muskovit.
- 3) Phasen mit einer Kaolinit-1A-Struktur, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$, Kaolinit-Serpentin-Gruppe (<http://www.mindat.org/min-2156.html>).
- 4) Siliziumoxide: Tridymit O, SiO_2 , Quarz, SiO_2 , Cristobalit, SiO_2 .
- 5) Eisenoxide: Maghemit Q, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Hämatit, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Magnetite, Fe_3O_4 .
- 6) Titanoxide: Anatas, TiO_2 .
- 7) Phasen mit einer Forsterit-Struktur, Mg_2SiO_4 .
- 8) Phasen mit einer Kyanit-Struktur, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$.

Die untenstehenden Röntgenaufnahmen untersuchter Basaltproben wurden unter Einwirkung unterschiedlicher Temperaturen aufgenommen.

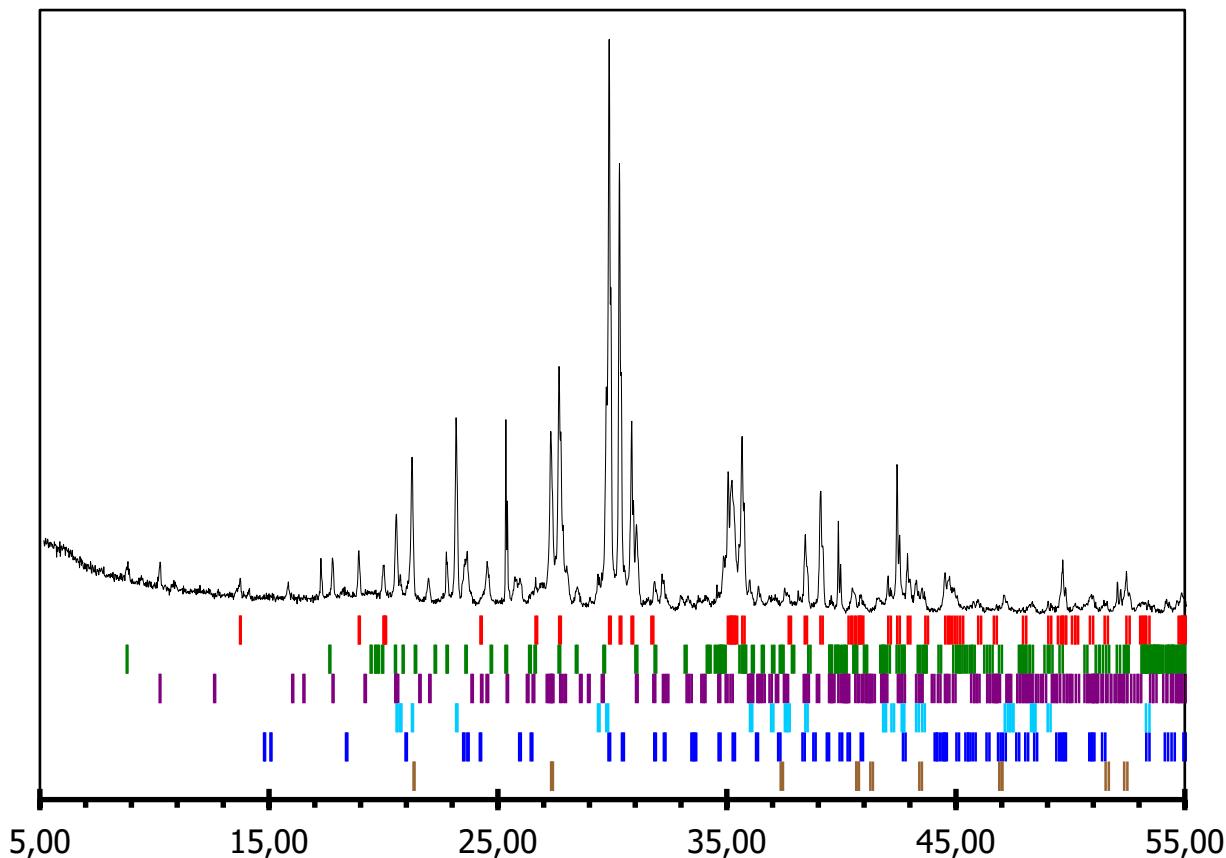


Abbildung 5. Röntgenaufnahme einer ursprünglichen Basaltprobe und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse nach Rietveld. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (Rot),
2. Illit, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (Grün),
3. Kaolinit 1A, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (Lila),
4. Tridymit O, SiO_2 (Hellblau),
5. Maghemit Q, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Blau),
6. Quartz Low, SiO_2 (Braun).

Tabelle 3. Daten betreffend Phasenzusammensetzung untersuchter Proben

Ursprünglicher Basalt						
Augit Gitter C2/c	Illit Gitter C2/c	Kaolinit - Gitter P1	Tridymit Gitter C2221	Quartz Gitter P3121	Anatas Gitter I41/a	Maghemit Gitter P43212
$a = 9,7486$ $b = 8,8724$ $c = 5,2936$ $\beta = 106,00$	$a = 5,211$ $b = 9,113$ $c = 20,268$ $\beta = 95,76$	$a = 5,135$ $b = 8,645$ $c = 7,275$ $\alpha = 91,98$ $\beta = 103,92$ $\gamma = 89,57$	$a = 8,621$ $b = 4,978$ $c = 8,355$	$a = 4,814$ $c = 5,274$	$a = 3,774$ $c = 9,520$	$a = 8,39$ $c = 8,13$
63 %	14 %	6 %	9 %	7 %	1 %	1 %
1000°C, 1 Std.						
Augit Gitter C2/c	Illit Gitter C2/c	Kaolinit - Gitter P1	Tridymit Gitter C2221			Magnetit Gitter Fd3m
$a = 9,752$ $b = 8,874$ $c = 5,2971$ $\beta = 106,06$	$a = 5,179$ $b = 9,092$ $c = 20,297$ $\beta = 95,73$	$a = 5,147$ $b = 8,658$ $c = 7,191$ $\alpha = 91,67$ $\beta = 104,06$ $\gamma = 89,69$	$a = 8,634$ $b = 4,992$ $c = 8,365$			$a = 8,391$
55 %	11 %	22 %	7 %			5 %
1100°C, 1 Std.						
Augit Gitter C2/c			Cristobalit Gitter P41212	Forsterit Gitter Pnma	Kyanit - Gitter P1	Magnetit Gitter Fd3m
$a = 9,740$ $b = 8,865$ $c = 5,296$ $\beta = 106,05$			$a = 4,986$ $c = 6,901$	$a = 10,210$ $b = 5,972$ $c = 4,750$	$a = 7,077$ $b = 7,837$ $c = 5,562$ $\alpha = 89,86$ $\beta = 100,77$ $\gamma = 105,75$	$a = 8,343$
62 %			2 %	10 %	22 %	3 %
1200°C, 1 Std.						
Augit Gitter C2/c			Cristobalit Gitter P41212	Forsterit Gitter Pnma	Kyanit - Gitter P1	Magnetit Gitter Fd3m
$a = 9,7447$ $b = 8,8706$ $c = 5,2976$ $\beta = 106,12$			$a = 4,984$ $c = 6,916$	$a = 10,213$ $b = 5,979$ $c = 4,755$	$a = 7,076$ $b = 7,853$ $c = 5,588$ $\alpha = 90,12$ $\beta = 100,85$ $\gamma = 105,72$	$a = 8,397$
64 %			2 %	11 %	13 %	11 %

1300°C, 1 Std.						
					Hämatit Gitter <i>R</i> -3c	Magnetit Gitter <i>F</i> d3m
					$a = 5,074$ $c = 14,34$	$a = 8,323$
					5 %	95 %

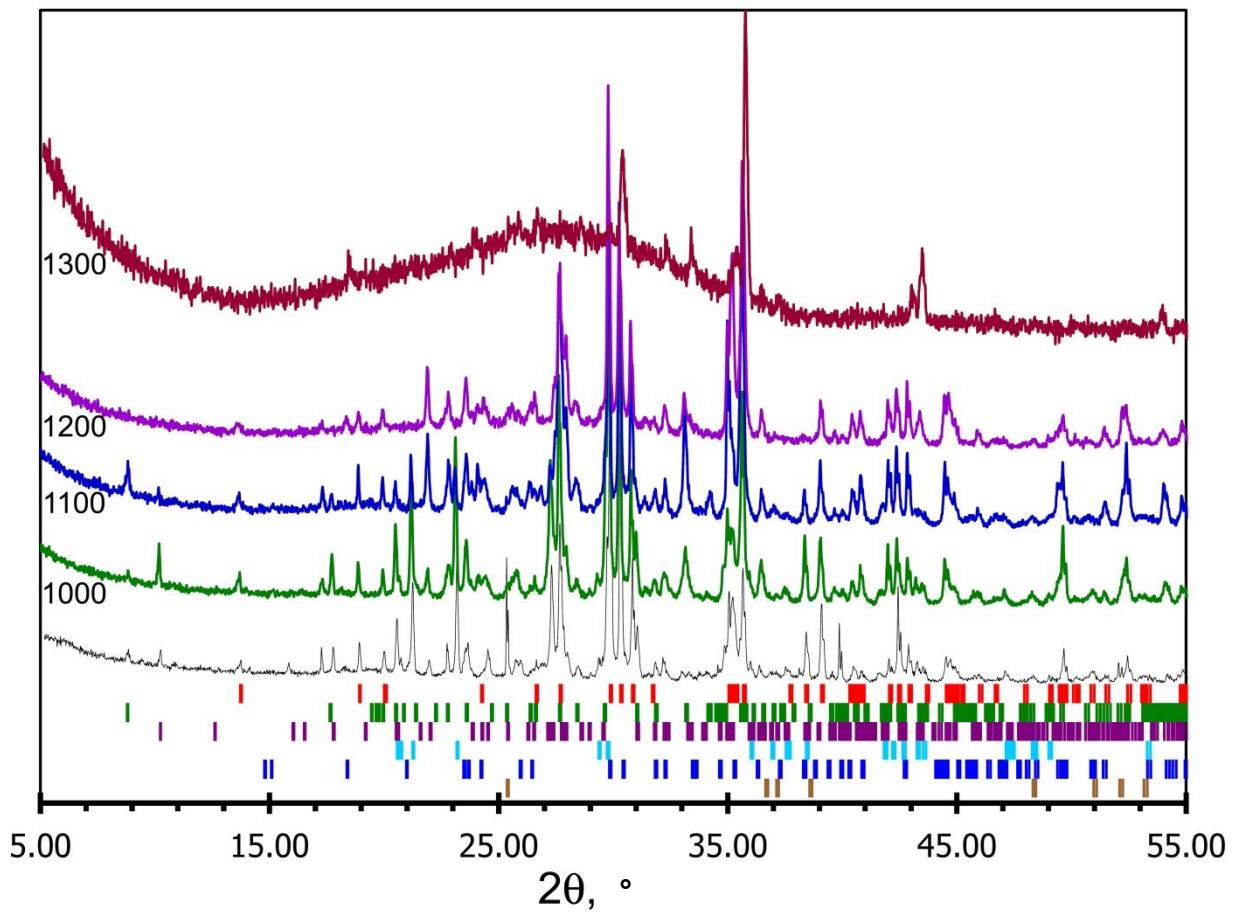


Abbildung 6. Röntgenaufnahmen einer Probe des ursprünglichen Basalts (1) sowie der bei 1000°C - 1300°C geäglühten Proben. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Illit, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (grün),
3. Kaolinit 1A, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (lila),
4. Orthorhombischen Tridymit O, SiO_2 (hellblau),
5. Maghemit Q, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (blau),
6. Anatas, TiO_2 (braun).

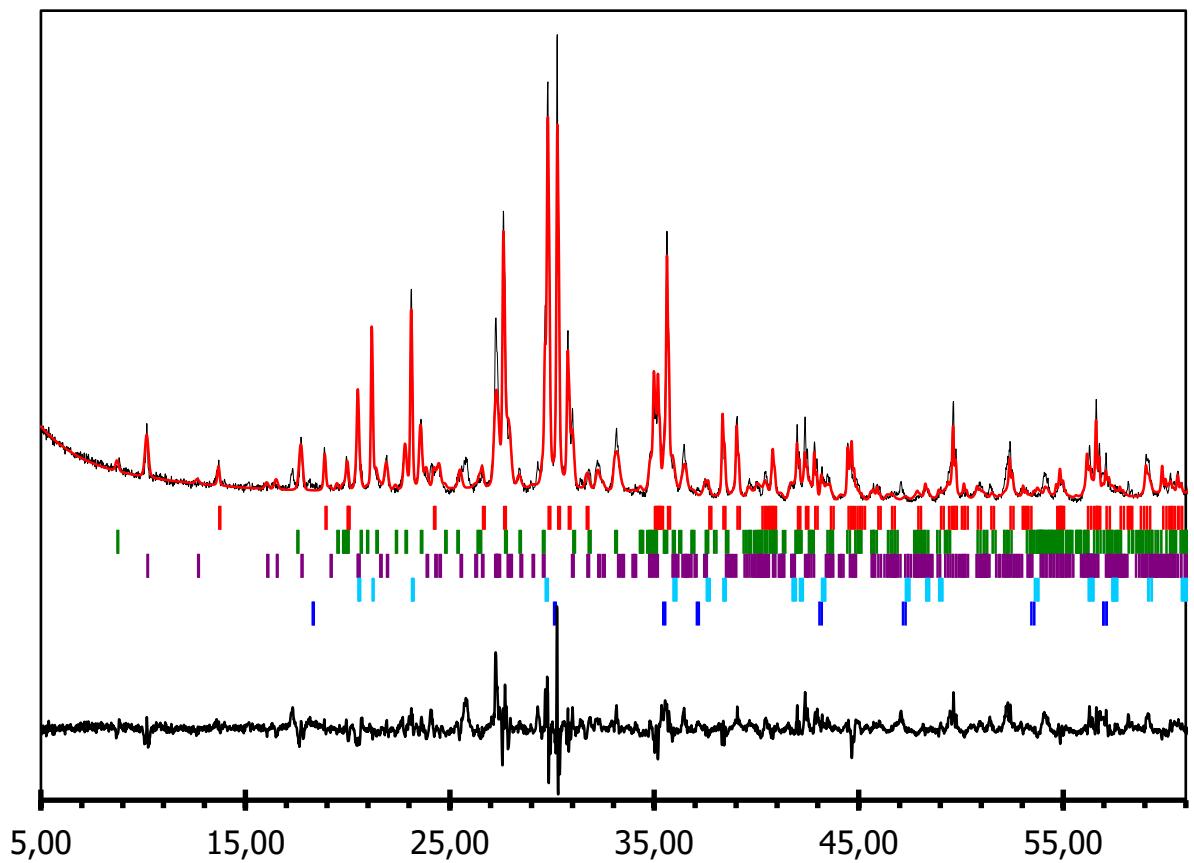


Abbildung 7. Röntgenaufnahme einer Probe des ursprünglichen Basalts, geeglüht eine Stunde lang bei 1000°C, sowie die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse nach Rietveld. Angeführt sind das experimentelle (schwarz), das errechnete (rot) und das Differenzröntgenogramm (unten). Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Illit, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (grün),
3. Kaolinit 1A, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (lila),
4. orthorhombischen Tridymit O, SiO_2 (hellblau),
5. Magnetit, Fe_3O_4 (blau).

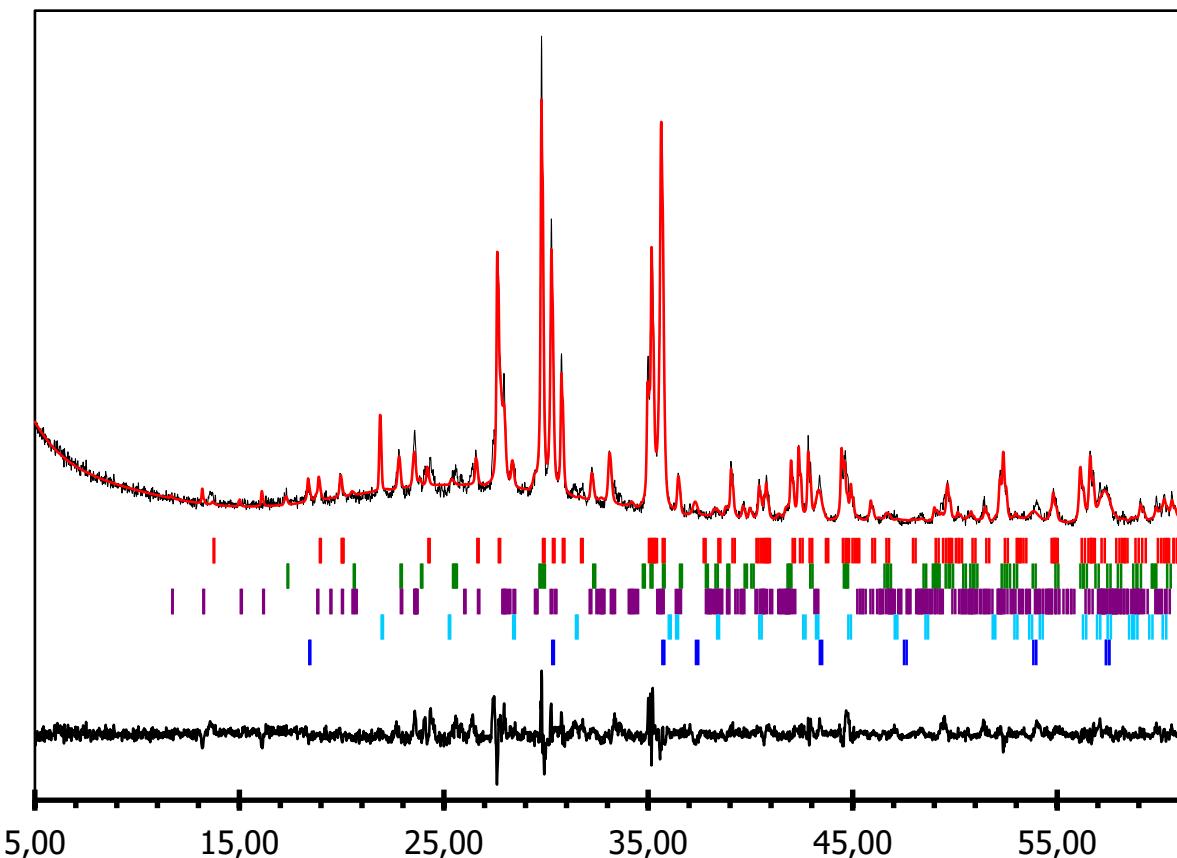


Abbildung 8. Röntgenaufnahme einer Probe des ursprünglichen Basalts, gegläutet eine Stunde lang bei 1200°C, sowie die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse nach Rietveld. Angeführt sind das experimentelle (schwarz), das errechnete (rot) und das Differenzröntgenogramm (unten). Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Forsterit, Mg_2SiO_4 (grün),
3. Kyanit, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. Cristobalit low, SiO_2 (hellblau),
5. Magnetit, Fe_3O_4 (blau).

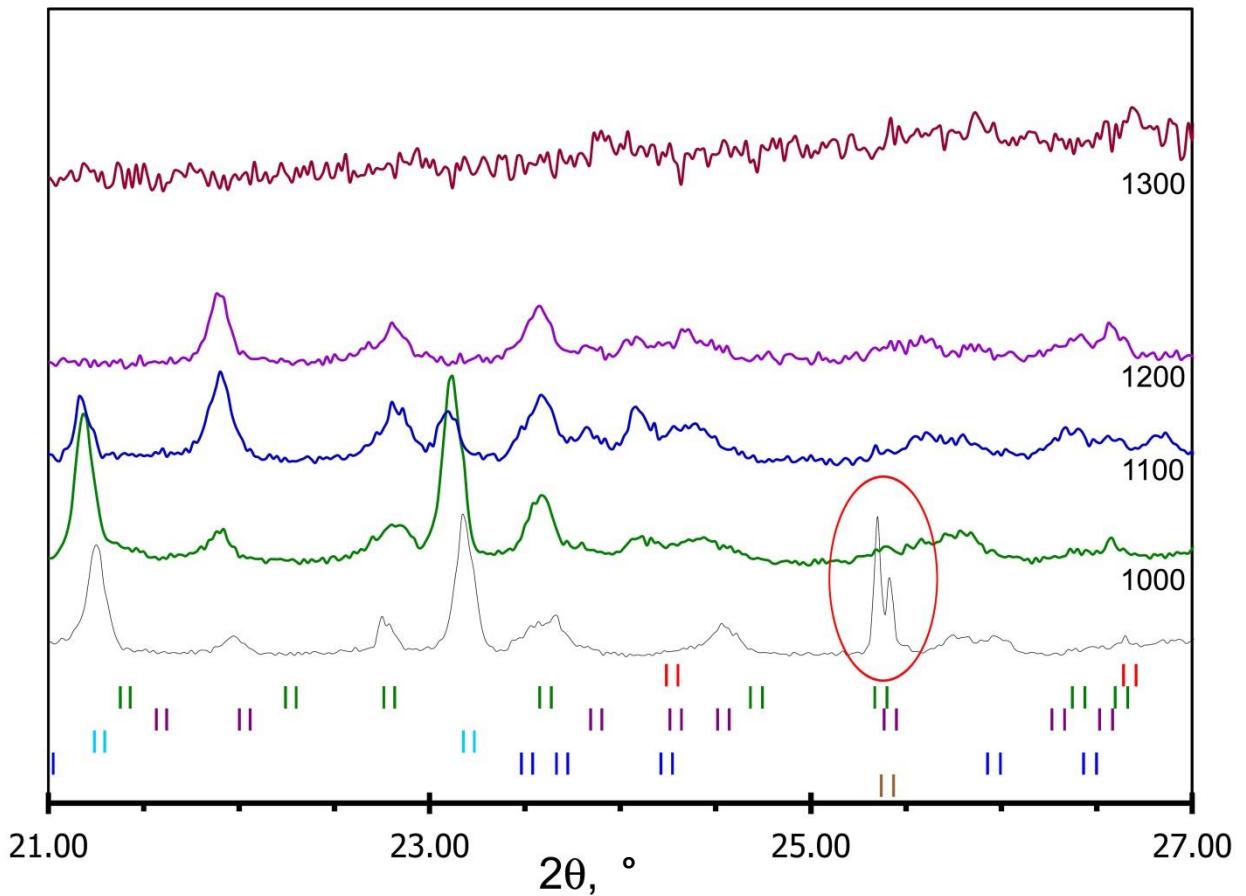


Abbildung 9. Röntgenaufnahmen einer Probe des ursprünglichen Basalts (1) sowie der bei 1000°C - 1300°C geglühten Proben im Intervall von 21°-27° 2θ. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Illit, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (grün),
3. Kaolinit 1A, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (lila),
4. orthorhombischen Tridymit O, SiO_2 (hellblau),
5. Maghemit Q, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (blau),
6. Anatas, TiO_2 (braun).

Das Glühen einer Probe des ursprünglichen Basalts führt bereits bei 1000°C zum Verschwinden von Anatas-Reflexen (TiO_2), welche auf der Abb. 10 mit einer roten Ellipse gekennzeichnet sind.

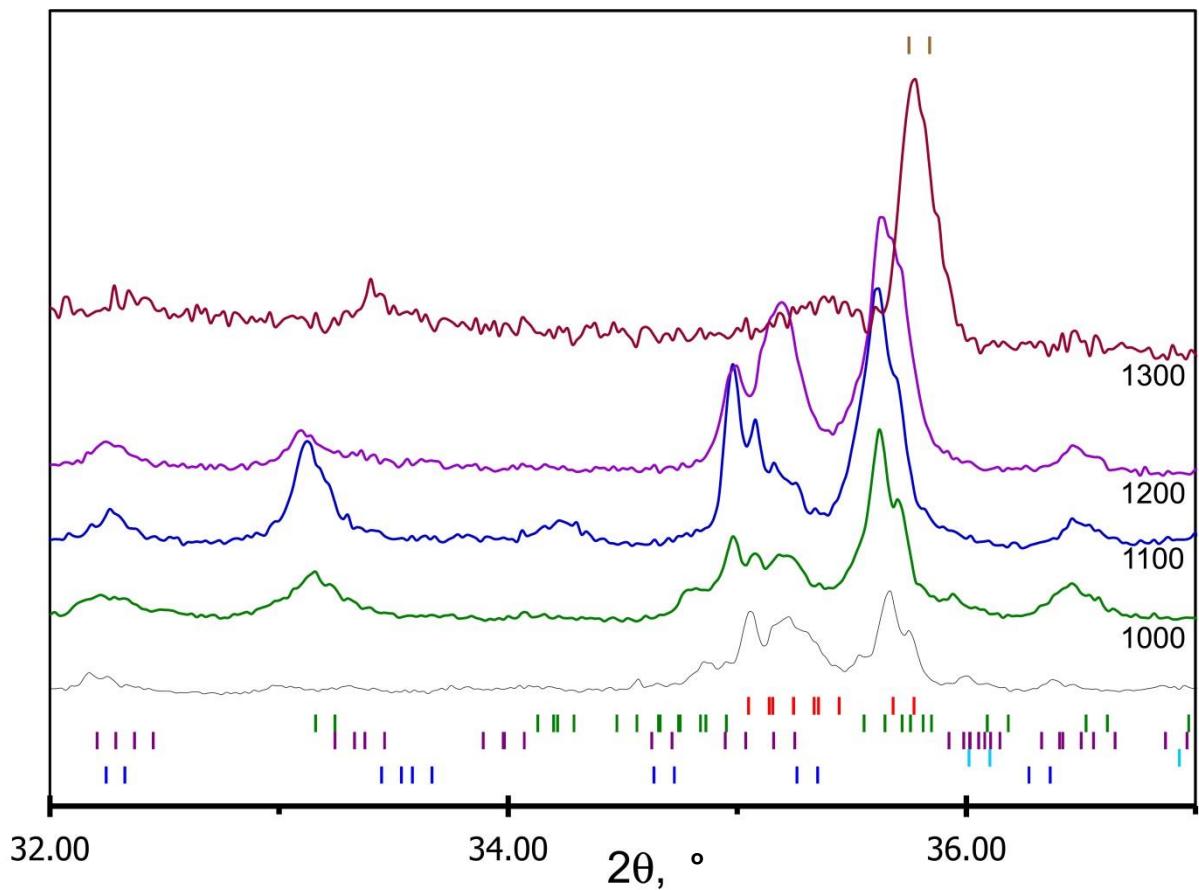


Abb. 10. Röntgenaufnahmen einer Probe des ursprünglichen Basalts (1) sowie der bei 1000°C - 1300 °C im Intervall von 32°-37° 2θ geäugten Proben. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $Mg,Ca,Fe)_2(SiO_3)_2$ (rot),
2. Illit, $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ (grün),
3. Kaolinit 1A, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ (lila),
4. orthorhombischen Tridymit O, SiO_2 (hellblau),
5. Maghemit Q, $\gamma-Fe_2O_3$ (blau),
6. Magnetit, Fe_3O_4 (braun).

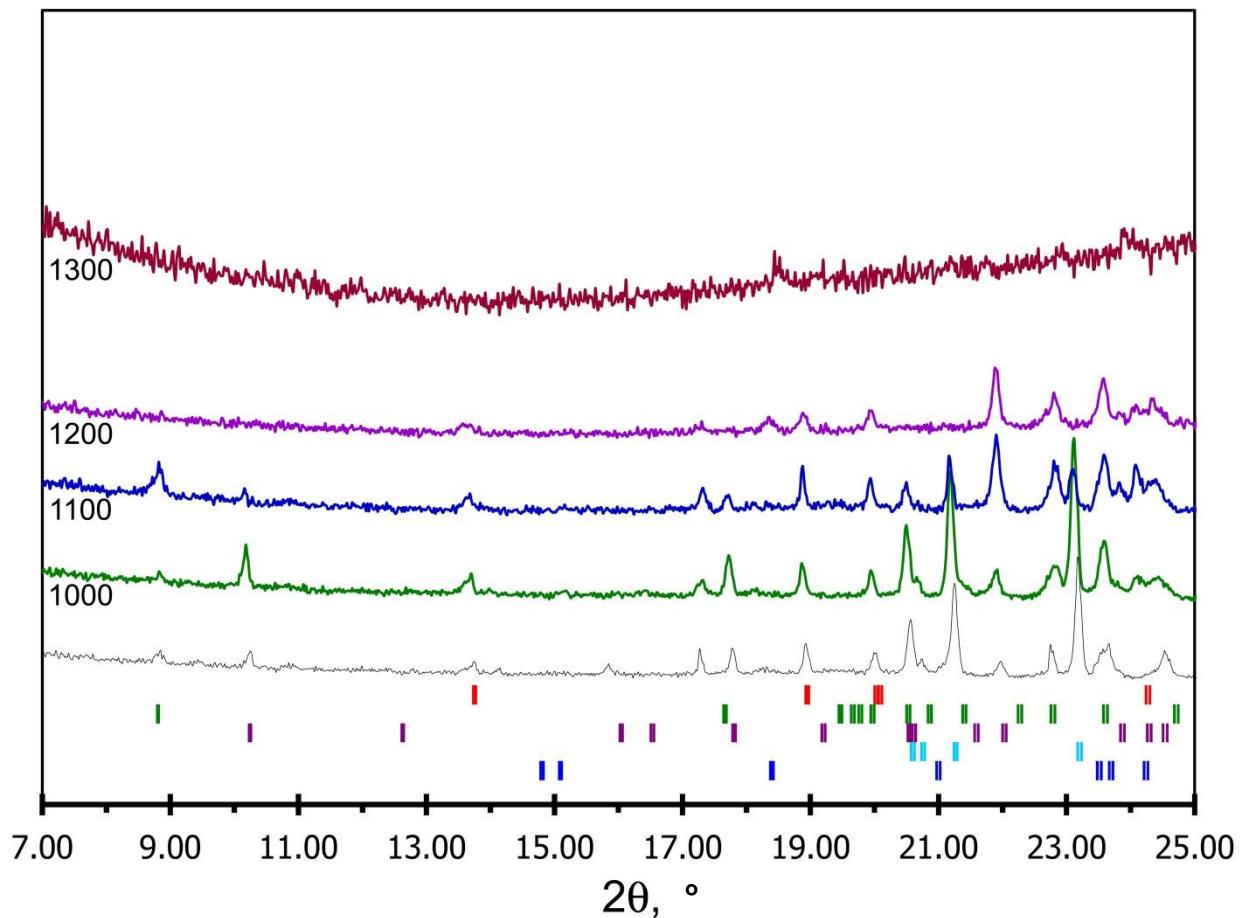


Abbildung 11. Röntgenaufnahmen einer Probe des ursprünglichen Basalts (1) sowie der bei 1000°C - 1300°C im Intervall von 7°-25° 2θ geglühten Proben. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $(\text{Mg},\text{Ca},\text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Illit, $\text{K}(\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_9(\text{OH})_3$ (grün),
3. Kaolinit 1A, $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ (lila),
4. orthorhombischen Tridymit O, SiO_2 (hellblau),
5. Maghemit Q, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (blau),
6. Anatas, TiO_2 (braun).

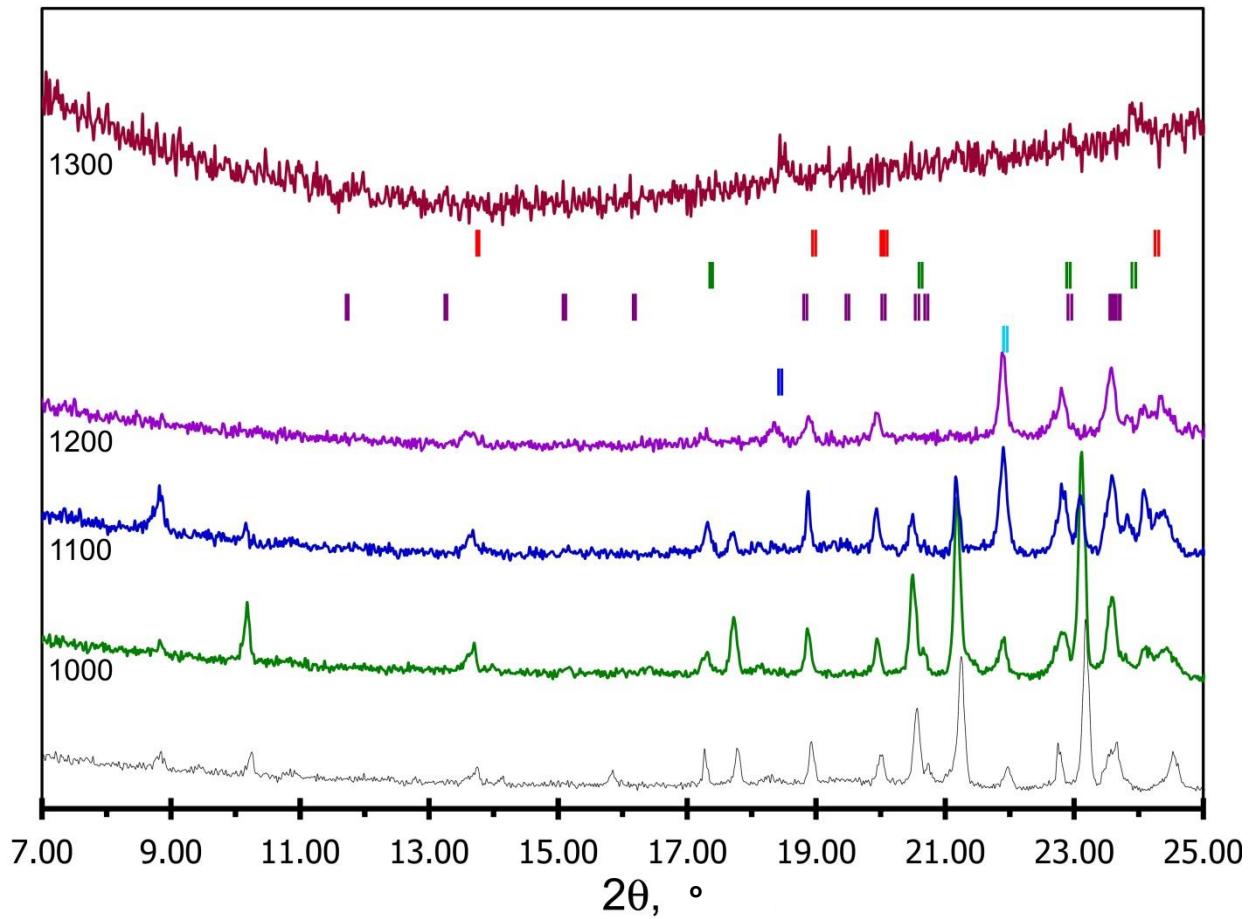


Abbildung 12. Röntgenaufnahmen einer Probe des ursprünglichen Basalts (1) und der bei 1000°C -1300°C im Intervall von 7°-25° 2θ geglühten Proben. Senkrechte Linien kennzeichnen die Lage der Reflexe für:

1. Augit, $\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Forsterit, Mg_2SiO_4 (grün),
3. Kyanit, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. Cristobalit low, SiO_2 (hellblau),
5. Magnetit, Fe_3O_4 (blau).

Die Daten betreffend die Phasenzusammensetzung untersuchter Proben sind in Tabelle 3. zusammengefasst. Wie aus der Abb. 5 und Tabelle 3. hervorgeht, sind im ursprünglichen Basalt 6 Phasen vorhanden, darunter Augit (63%) – die wichtigste Phase, Illit (14%), Kaolinit (6%), Tridymit und Quartz, Anatas und Maghemit. Nachdem die ursprüngliche Probe bis 1000°C erhitzt und dieser Temperatur 1 Stunde lang ausgesetzt wurde, kam es zu einer Zersetzung von Karbonaten bzw. Wasserverdampfung (Abb. 3., 4.). Die dem Anatas und Quartz zugeordneten Linien verschwinden auf den Röntgenaufnahmen. Der Anteil von Augit sinkt, der Anteil von Kaolinit wächst. Darüber hinaus erhöht sich der Anteil der magnetithaltigen Phase. Bei den Temperaturen von 1000°C und darüber bilden sich zwei neue Phasen: Forsterit und Kyanit.

Bemerkenswert ist, dass die einer Hitzeeinwirkung von 1200°C eine Stunde lang ausgesetzte Probe gut kristallisierte Phasen beinhaltet (Tabelle 3). Auf dem Röntgenogramm fehlt ein sichtbarer Halo der Glasphase. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bei 1200°C (1 Stunde) nur ein unwesentlicher Teil von Basalt schmilzt, obwohl die Schmelztemperatur gem. DSC-Kurve 1176°C beträgt. Bereits bei 1300°C (1 Stunde) ist das Basaltgestein praktisch zur Gänze geschmolzen. In der Probe verbleiben höchstens 5 % der kristallinen Phase (Hämatit und Magnetit). Auf der nächsten Etappe muss geklärt werden, unter welchen Bedingungen sich die kristalline Phase zur Gänze auflöst bzw. schmilzt.

Das Glühen bei 1200°C und darüber bewirkt die Entstehung einer magnetithaltigen Phase (Fe_3O_4), wobei der Anteil von Magnetit entsprechend dem Temperaturanstieg wächst (Abb. 10, Tabelle 3) bzw. eine hämatithaltige Phase ($\alpha-Fe_2O_3$) bei 1300°C gebildet wird.

Das Glühen bei den Temperaturen über 1100°C führt zur Verschwinden von Reflexen, welche Illit, $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3$, Kaolinit 1A, $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$, Tridymit O, SiO_2 zugeordnet sind, sowie zum Erscheinen von Reflexen mit Forsterit- (Mg_2SiO_4) und Kyanitstrukturen $Al_2(SiO_4)O$ (Tabelle 3.).

5. Bestimmung der Koordinationszahl der Eisenkationen

Eine Veränderung vom Oxydationsgrad und der Oxygen-Umgebung der Eisenkationen in den Proben im Prozess der thermischen Behandlung wurde mithilfe der Mößbauer-Spektroskopie gemessen. Mößbauer-Spektren wurden auf einem elektrodynamischen Spektrometer elektrodynamischen Typs mit einem Mehrkanal-Impulsanalysator aufgenommen. Als γ -Strahlenquelle diente das Isotop ^{57}Co in einer Rhodiummatrix. Isomerieverschiebungen sind im Verhältnis zum Kaliberspektrum α -Fe, welches bei 298 K aufgenommen wurde, angeführt. Experimentelle Spektren wurden durch die Komponenten der lorenzschen Form mithilfe der UnivemMS-Software approximiert. Der Molgehalt an Eisenkationen wurde als deren Spektralbeiträgen gleich betrachtet, angenommen, dass sich entsprechende Debye-Waller Faktoren unwesentlich unterscheiden. Die Spektren des ursprünglichen und des thermisch behandelten Basalts sind auf den Abbildungen 13.-17. dargestellt, die Parameter in der Tabelle 4. zusammengefasst.

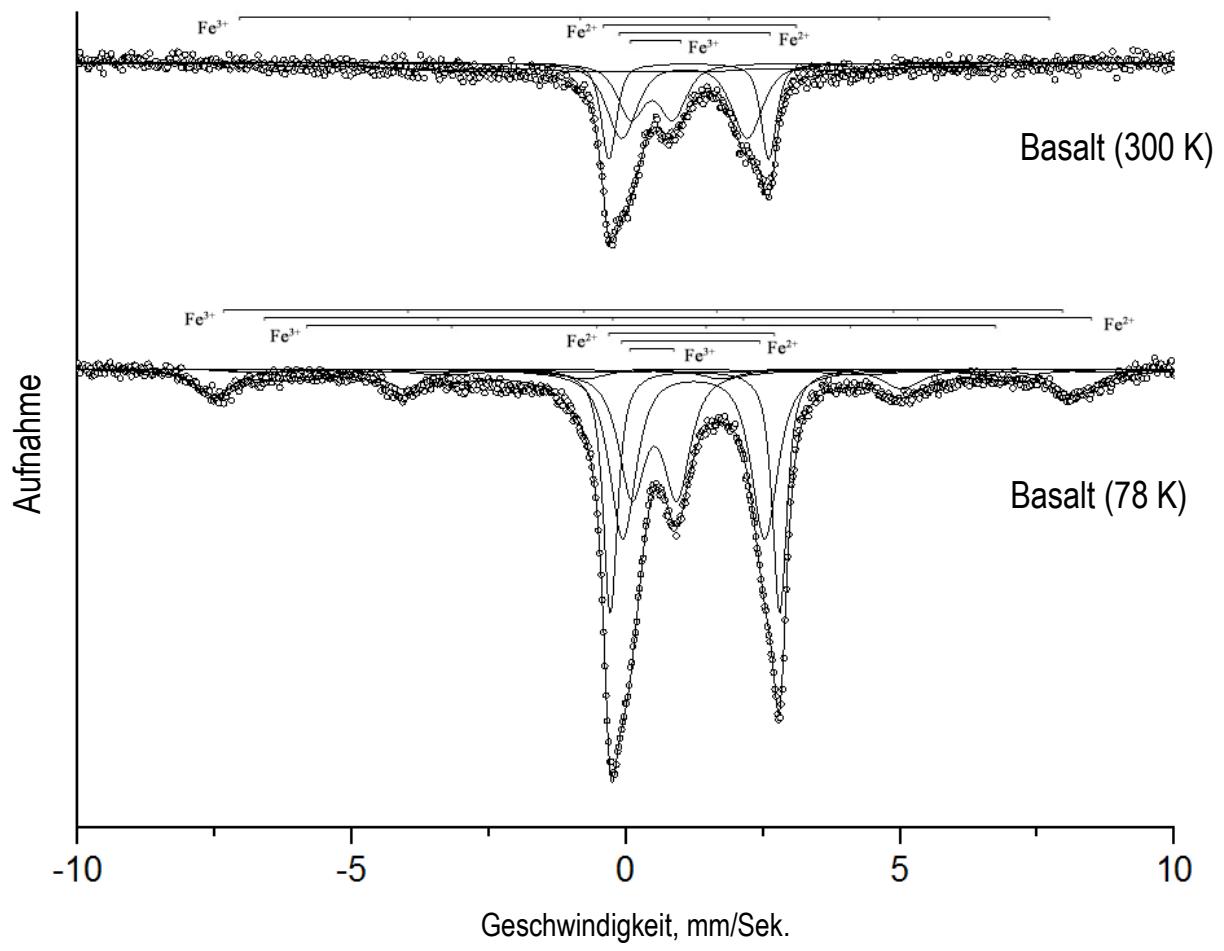


Abbildung 13. Mößbauer Spektren des ursprünglichen Basaltgemisches (Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Klammern angeführt)

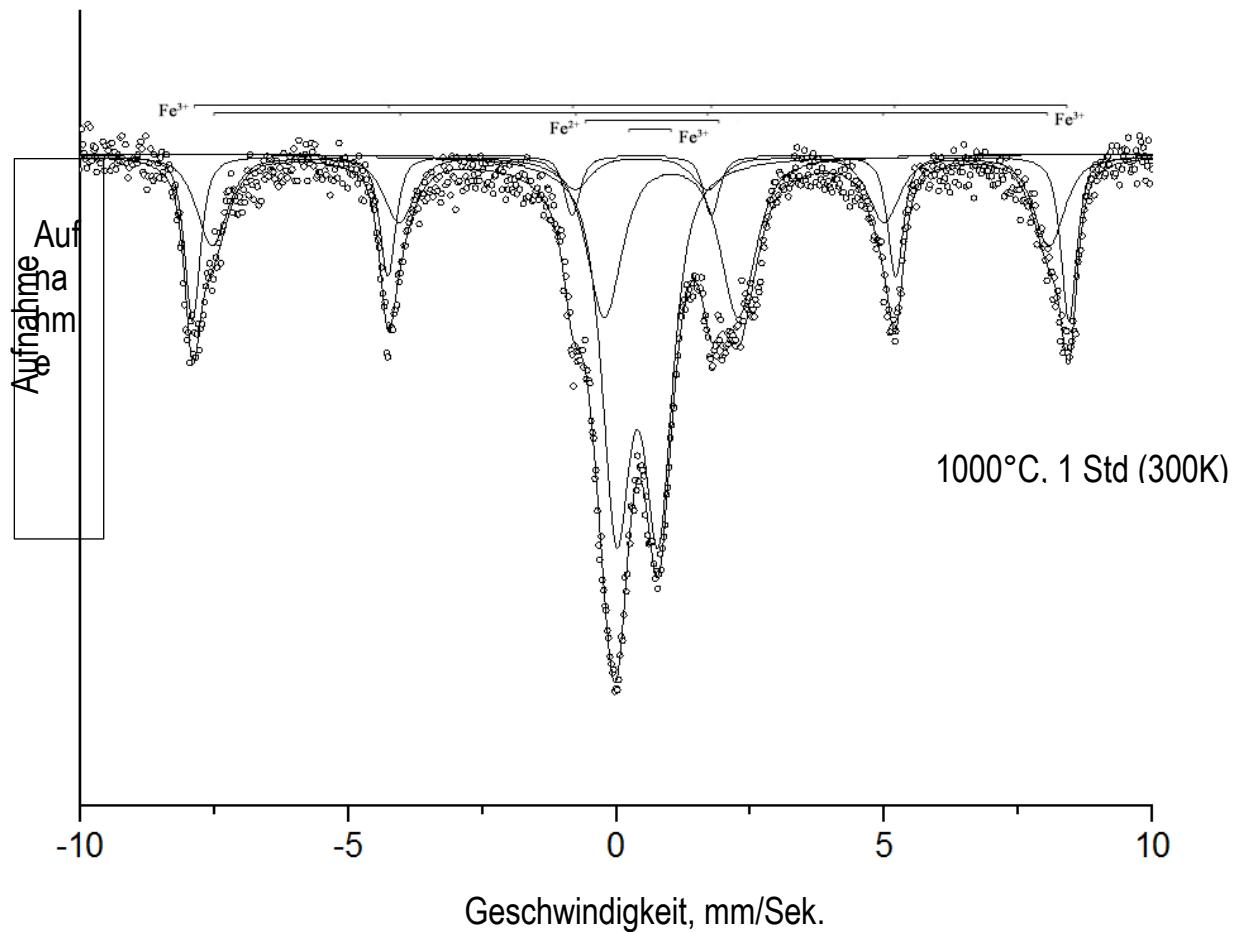


Abbildung 14. Mößbauer Spektren des bei 1000°C an der Luft gehärteten Basalts (Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Klammern angeführt)

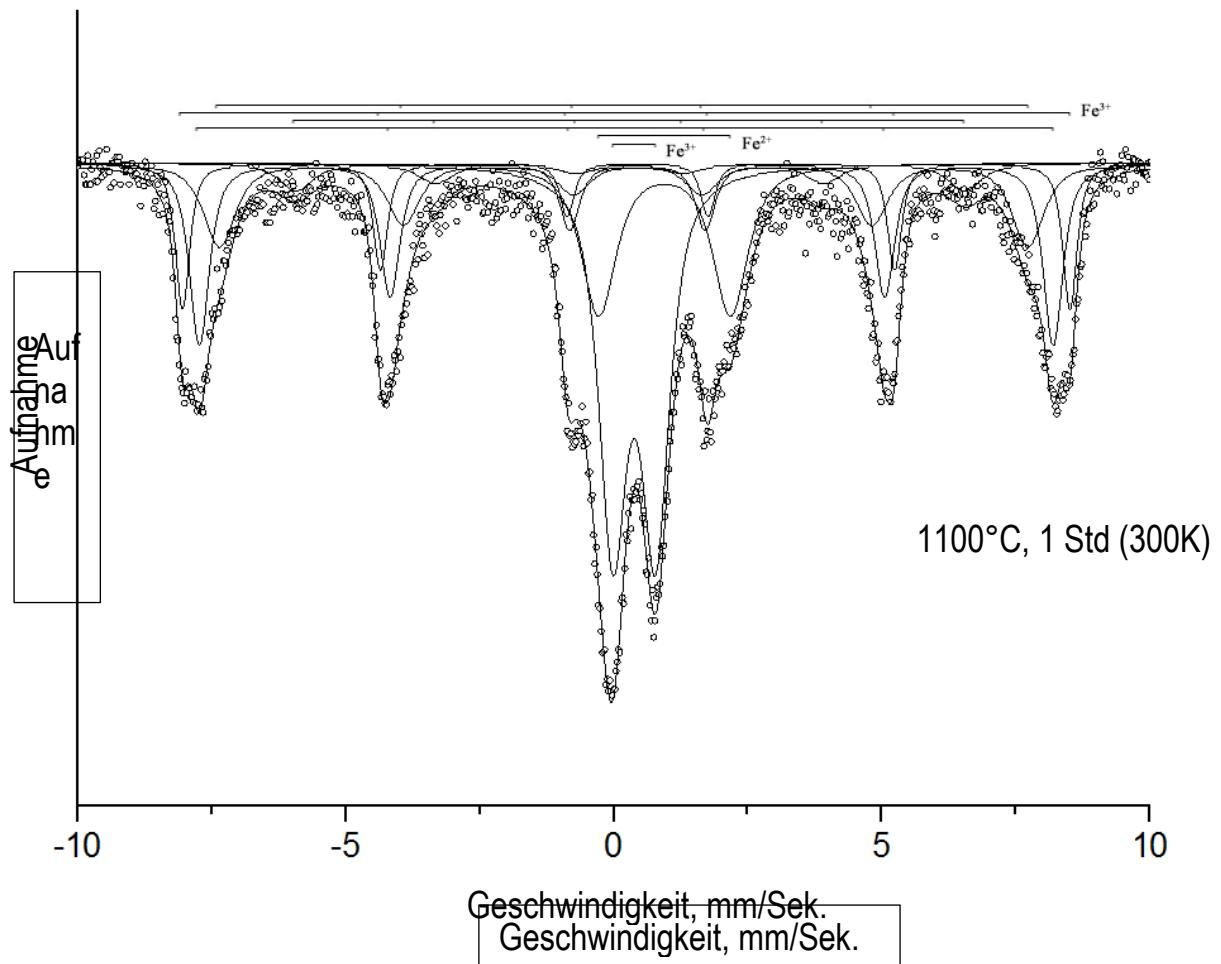


Abbildung 15. Mößbauer Spektren des bei 1100°C an Luft gehärteten Basalts (Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Klammern angeführt)

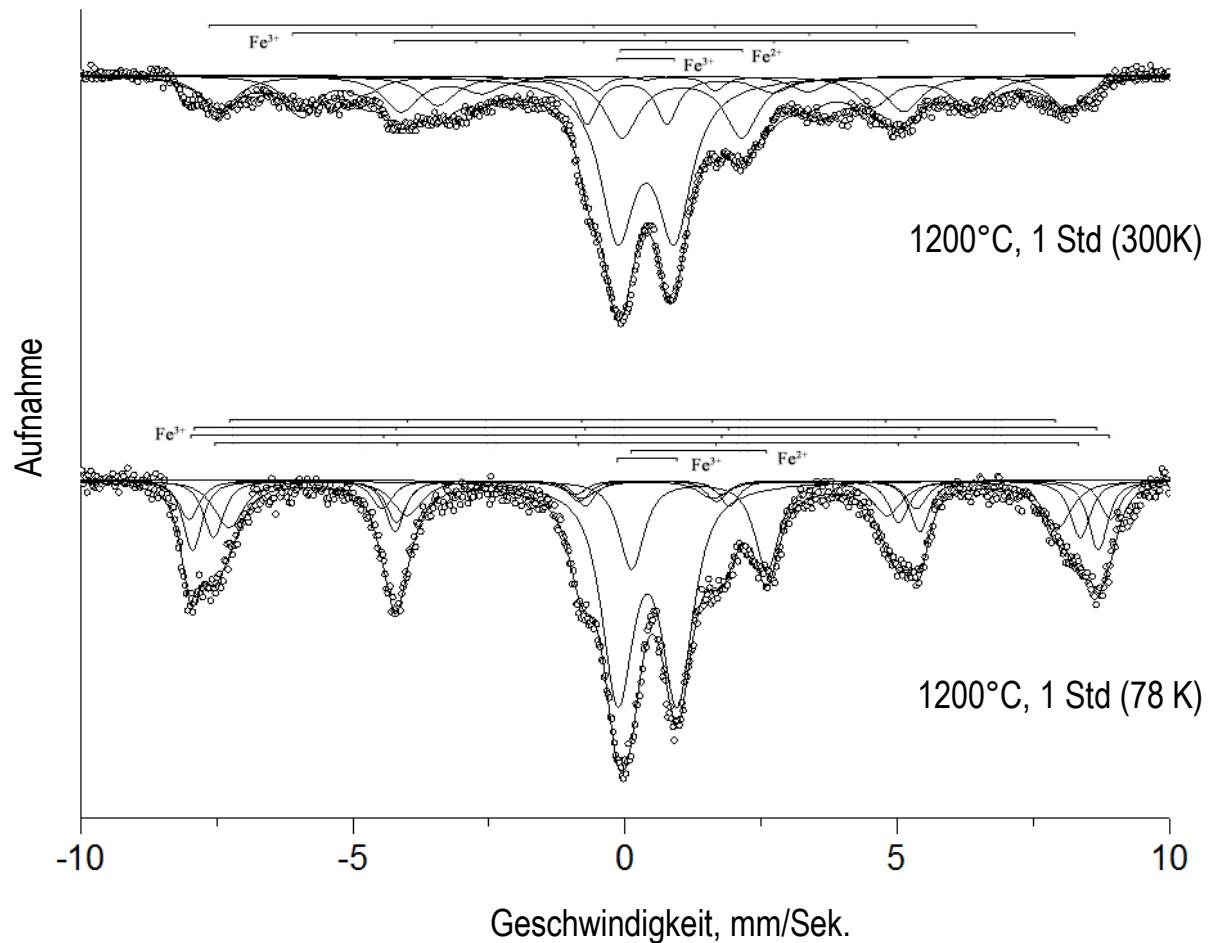


Abbildung 16. Mößbauer Spektren des bei 1200°C an der Luft gehärteten Basalts (Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Klammern angeführt)

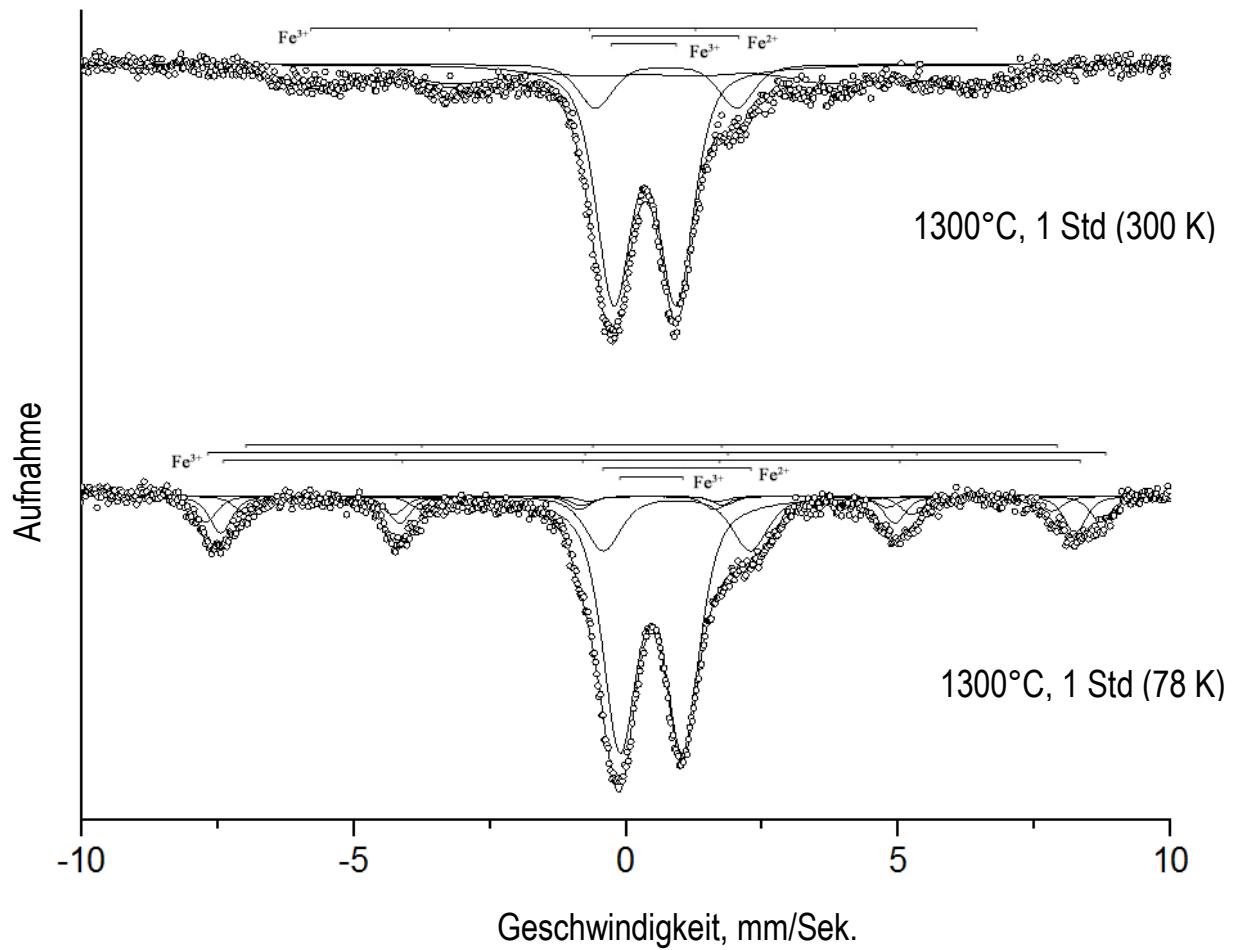


Abbildung 17. Mößbauer Spektren des bei 1300°C an der Luft gehärteten Basalts (Temperaturen, bei denen die Spektren aufgenommen wurden, sind in Klammern angeführt)

Tabelle 3. Parameter der Mößbauer Spektren des ursprünglichen Basaltgemischs sowie des bei 1000°C, 1100°C, 1200°C и 1300°C gehärteten Gemischs (δ - Isomerieverschiebung im Verhältnis zu α-Fe; Δ - Quadrupolaufspaltung; Γ – Linienbreite auf der Halbhöhe; H – inneres Feld; A - Spektralbeitrag).

Probe	Komponenten	δ	Δ	Γ	H	A
		±0,03 mm/Sek.			±2 Kilo-Oersted	±5 %
Basalt (300 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,30	0,00	1,51	381	23
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	1,15	2,92	0,33	-	22
	Fe ²⁺ (Dublett)-2	1,07	2,29	0,66	-	33
	Fe ³⁺ (Dublett)-3	0,47	0,76	0,59	-	22
Basalt (78 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,42	-0,14	0,76	486	13
	Fe ²⁺ (Sextett)-2	1,00	0,00	0,76	480	2
	Fe ³⁺ (Sextett)-3	0,50	0,00	1,99	400	9
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	1,26	3,09	0,32	-	24
	Fe ²⁺ (Dublett)-2	1,24	2,59	0,57	-	30
	Fe ³⁺ (Dublett)-3	0,52	0,82	0,58	-	22
1000 °C, 1 Std. (300 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,37	-0,21	0,35	508	20
	Fe ³⁺ (Sextett)-2	0,37	-0,20	0,69	485	22
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	1,02	2,49	0,78	-	21
	Fe ³⁺ (Dublett)-1	0,39	0,78	0,64	-	37
1100 °C, 1 Std. (300 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,32	-0,26	0,71	468	16
	Fe ³⁺ (Sextett)-2	0,34	-0,21	0,32	514	12
	Fe ³⁺ (Sextett)-3	0,29	0,02	0,78	387	5
	Fe ³⁺ (Sextett)-4	0,34	-0,21	0,44	494	22
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	0,95	2,46	0,78	-	15
	Fe ³⁺ (Dublett)-2	0,38	0,79	0,62	-	30
1200 °C, 1 Std. (300 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,01	-1,11	0,78	429	17
	Fe ³⁺ (Sextett)-2	0,19	1,82	0,78	437	13
	Fe ³⁺ (Sextett)-3	0,28	0,47	0,77	287	19
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	1,05	2,20	0,74	-	14
	Fe ³⁺ (Dublett)-2	0,39	1,04	0,78	-	37
1200 °C, 1 Std. (78 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,37	-0,08	0,65	473	16
	Fe ³⁺ (Sextett)-2	0,49	-0,22	0,42	517	14
	Fe ³⁺ (Sextett)-3	0,45	0,01	0,45	526	9

	Fe ³⁺ (Sextett)-4	0,41	-0,01	0,44	494	13
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	1,37	2,49	0,55	-	12
	Fe ³⁺ (Dublett)-2	0,42	1,09	0,70	-	36
1300 °C, 1 Std. (300 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,34	0,02	1,89	366	30
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	0,73	2,59	0,77	-	12
	Fe ³⁺ (Dublett)-2	0,35	1,15	0,77	-	58
1300 °C, 1 Std. (78 K)	Fe ³⁺ (Sextett)-1	0,45	-0,09	0,49	461	5
	Fe ³⁺ (Sextett)-2	0,49	0,01	0,49	510	9
	Fe ³⁺ (Sextett)-3	0,39	0,01	0,49	487	12
	Fe ²⁺ (Dublett)-1	0,93	2,70	0,78	-	14
	Fe ³⁺ (Dublett)-2	0,46	1,15	0,75	-	60

Das Spektrum des ursprünglichen Basaltgemischs stellt eine Superposition der Beiträge von zwei- und dreistelligen Eisenkationen in paramagnetischem Zustand mit einer Relation von $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 54:22$. In den Spektren, die bei einer Temperatur des Flüssigstickstoffs (78 K) aufgenommen wurden, ist eine magnetische Aufspaltung aufgetreten (drei Sextette mit der Größe des inneren Feldes von 486, 480 und 460 KOersted). Das erste Sextett kann α - oder γ - Fe_2O_3 zugeordnet werden. Das zweite Sextett mit dem Wert des inneren Feldes von 480 Kilo-Oersted ist Fe_3O_4 nahe. Das dritte Sextett, eine Komponente mit geringen Feldern, stellt eine Summe unaufgelöster Sextette dar, entweder Fe^{3+} oder Fe^{2+} . Die Härtung des 1 Stunde lang bei 1000°C behandelten Basalts führt zur Anteilssteigerung von magnetisch geordnetem Eisen bis zu 42%. Das Magnetsextett im Mößbauer Spektrum mit dem Wert des inneren Feldes von ~508 KOersted (T=300 K) entspricht einer eisenhaltigen, hämatitartigen Phase (Fe_2O_3); das Sextett mit dem Wert des inneren Feldes von ~485 KOersted entspricht einer partiell substituierten Phase Fe_2O_3 mit einem nicht-magnetischen Kation, z.B. Al oder Mg. Auf den Spektren der bei 1100°C gehärteten Proben ist eine Teilung von Sextetten sichtbar, welche mit der Bildung von Spinell zusammenhängen kann. Das Eisen ist dabei in zwei Positionen vorhanden, u.a. des Magnetits (Fe_3O_4). Der Anteil von magnetisch geordnetem Eisen beträgt ~55 %. Eine Steigerung der Härtungstemperatur auf 1200°C führt zu einer Zustandsänderung von Eisenkationen. Der Wert der sichtbaren Quadrupolteilung kann mit der Entstehung einer ferritähnlichen Phase, z.B. Magnesiums, zusammenhängen. Eine Steigerung der Härtungstemperatur auf 1300°C führt zu einer Minderung des Anteils vom nullnahen, magnetisch geordneten Eisen. Eine deutliche Linienverbreitung im Spektrum liefert einen Hinweis auf eine fehlende Fernordnung sowie auf eine signifikante Verzerrung der Sauerstoff-Polyeder, welche Eisenatome koordinieren. Bei gegebener Temperatur ist das Verhältnis Fe^{2+}/Fe^{3+} 14:60. Anhand von Parametern des gegebenen Spektrums kann man eine Annahme über das Vorhandensein einer Spinellphase machen, wo das Eisen sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Umgebung vertreten ist. Das Sextett mit einer Isomerieverziehung von 0,45 mm/Sek. und einem inneren

Feld von 461 KOersted entspricht dem Eisen in oktaedrischer Umgebung ${}^VI[Fe^{3+}]$. Sextette mit den Isomerieverchiebungen von 0,49 und 0,39 mm/Sek. und den inneren magnetischen Feldern von 510 bzw. 487 KOersted entsprechenden den Eisenkationen in tetraedrischer Umgebung ${}^IV[Fe^{3+}]$.

6. Zusammenfassung

1. Eine gemittelte chemische Zusammensetzung der vorhandenen Basaltprobe wurde bestimmt. Die Daten betreffend Zusammensetzung sind in der Tabelle 1. zusammengefasst. Es wurde nachgewiesen, dass die chemische Zusammensetzung der Probe erheblich inhomogen ist (s. Daten in der Tabelle 2.).
2. Die Schmelztemperatur der untersuchten Probe wurde festgestellt ($T = 1176^{\circ}C$).
3. Die qualitative bzw. quantitative Zusammensetzung von Phasen, welche die untersuchte Probe beinhaltete, wurde bestimmt. Es wurde nachgewiesen, dass sich der ursprüngliche Basalt aus 6 Phasen zusammensetzt (s. Tabelle 3.). Die Hauptphasen sind Augit und Illit.
4. Es wurde festgestellt, dass sich unter Hitzeeinwirkung die Phasenzusammensetzung des ursprünglichen Basalts verändert (s. Tabelle 3.). Es konnte nachweisen werden, dass unterhalb der Temperatur von $1200^{\circ}C$ hauptsächlich kristalline Phasen existieren. Für das vollständige Schmelzen bei $1200^{\circ}C$ ist es notwendig, eine bestimmte Zeit lang auf die Basaltprobe einzuwirken. Am beständigsten (mit der höchsten Schmelztemperatur) sind Phasen auf der Basis von Eisenverbindungen (Magnetit und Hämatit). Ihre Schmelztemperatur beträgt mehr als $1300^{\circ}C$. Bei der Temperatur von $1300^{\circ}C$ wurden im gehärteten Glas hämatit- und magnetitbasierte Phasen nachgewiesen.
5. Der Oxidationsgrad der Eisenionen, denen eine wichtige Rolle bei der Gewinnung einer homogenen (ohne kristalliner Phase) Basaltschmelze zukommt, wurde bestimmt. Es wurde nachgewiesen, dass unter Hitzeinwirkung die Eisenionen ihren Oxidationsgrad von +2 auf +3 (grundsätzlich) ändern. Die Daten der Mößbauer Spektroskopie ermöglichen eine korrekte Identifizierung von Phasen innerhalb der Schmelze.