

Eigenschaften der Basaltschmelze – Teil II

Phase 2

1. Vorbereitung der Probe des Basaltgemischs für das Experiment

Das ursprünglich gewonnene Gestein wurde vor der Analyse sorgfältig durchgemischt. Anschließend wurden Stichproben ausgewählt, durch deren Vermengung eine Durchschnittsprobe entstand. Die Stichproben wurden aus zwei verschiedenen Stellen entnommen: von der Oberfläche sowie aus dem unteren Teil des Basaltgemischs.

2. Glasherstellung

Die chemische Zusammensetzung einer Durchschnittsprobe des Basaltgestein wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse des Basalts wurde auf dem Gerät Axios Advanced der Firma PANanalytical durchgeführt. Als Anregungslichtquelle wurde eine Röntgenröhre mit einer Rh-Anode und der Kapazität von bis zu 4 kW verwendet. Die Messungen wurden im Vakuum bei ca. 3 Pa durchgeführt. Die zerkleinerten Proben wurden zu den Pellets mit Polystyrol im Verhältnis von 1:12 gepresst. Die Gesamtmenge des Eisens ist als Fe₂O₃ dargestellt. Die Abweichung bei der Bestimmung der chemischen Zusammensetzung beträgt ±0,1%.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung des zerkleinerten Basaltgemischs, Massenprozent

Muster	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

Auf der Basis der chemischen Zusammensetzung der zu testenden Basaltprobe wurde die nachstehende Glaszusammensetzung gewählt (s. Tabelle 2.). Die hergestellten Gesteinsproben wurden zerbröckelt und anschließend in einer Kugelmühle zur Feinpulver zerkleinert. Eine modifizierte Variante des Basaltglases wurde mittels Zugabe von 35 Massenprozent des Dolomits (CaCO₃•MgCO₃) zum Gemisch erzielt.

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung des Basaltglases mit modifizierter chemischer Zusammensetzung, Massenprozent

Glastyp	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Basalt	34,7	11,9	8,1	1,8	20,9	17,6	1,6	3,4

Die Zutaten des Gemischs sind in Tabelle 3. angeführt.

Tabelle 3. Die Zutaten des Gemischs

Bezeichnung des Rohstoffs	Menge, g
Basaltprobe	100
CaCO ₃ •MgCO ₃	54

Das Gemisch wurde in einem Platintiegel im Hochtemperaturofen gemäß dem auf der Abb. 1. dargestellten Ablauf erhitzt. Eine langsame Erhitzung im Temperaturbereich 1000-1600°C ist notwendig, um eine starke Emission von Gasen durch nicht zersetzte Komponenten des Gemischs zu verhindern.

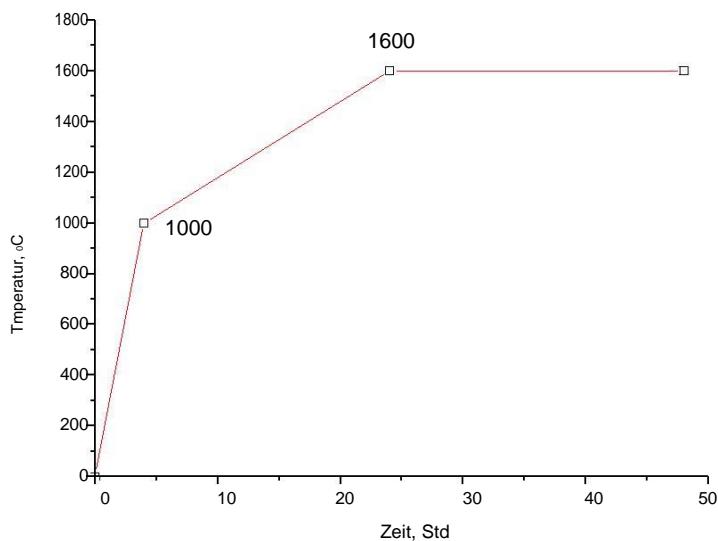


Abbildung 1. Temperaturbetrieb der Glaserzeugung mit Beimengung von 35 Masseprozent Dolomit

Der Tiegel samt flüssiger Glasmasse wurde mithilfe einer Zange bei einer Temperatur von 1570-1590 °C aus dem Ofen herausgenommen. Die Härtung des hergestellten Glases erfolgte durch das schnelle Ausgießen der Glasmasse ins Wasser mit Zimmertemperatur. Das hergestellte Glas mit einer zu analysierenden Zusammensetzung wurde bei 1590 °C 24 Stunden lang vollständig durchgekocht und wies keine fremden Gaseinschlüsse auf.

3. Bestimmung der Viskosität der Basaltschmelze mit 35 Masseprozent Dolomit

Die Bestimmung der Viskosität der Basaltschmelze wurde im Labor durchgeführt (Abbildung 2.). Die im Experiment angewendete Bestimmungsmethode gründete sich auf der Messung der Durchflussgeschwindigkeit durch einen röhrenförmigen Kanal mit einem Kreisprofil und einem bekannten

Durchmesser bei vorgegebener Temperatur. Eine im Vorhinein abgewogene Probe des Basaltglases (70 g) wurde in einen Tiegel aus Platin und Rhodium (Abb. 3.) mit einem Innendurchmesser von ~30 mm und einer 2-mm-langen Düse mit einem Durchmesser von ~2 mm platziert. Anschließend wurde der Tiegel in einer senkrechten Lage im Ofen befestigt. Die Erhitzung des Tiegels wurde automatisch mit einer Geschwindigkeit von 300 °C/Std. bis zu 1100 °C durchgeführt. Darauffolgend wurde die Probe manuell bis zum Erscheinen eines geschmolzenen Tropfens auf der Düse erhitzt und dann bei gegebener Temperatur bis zum Ausgleich des Temperaturfeldes der Schmelze gehalten.

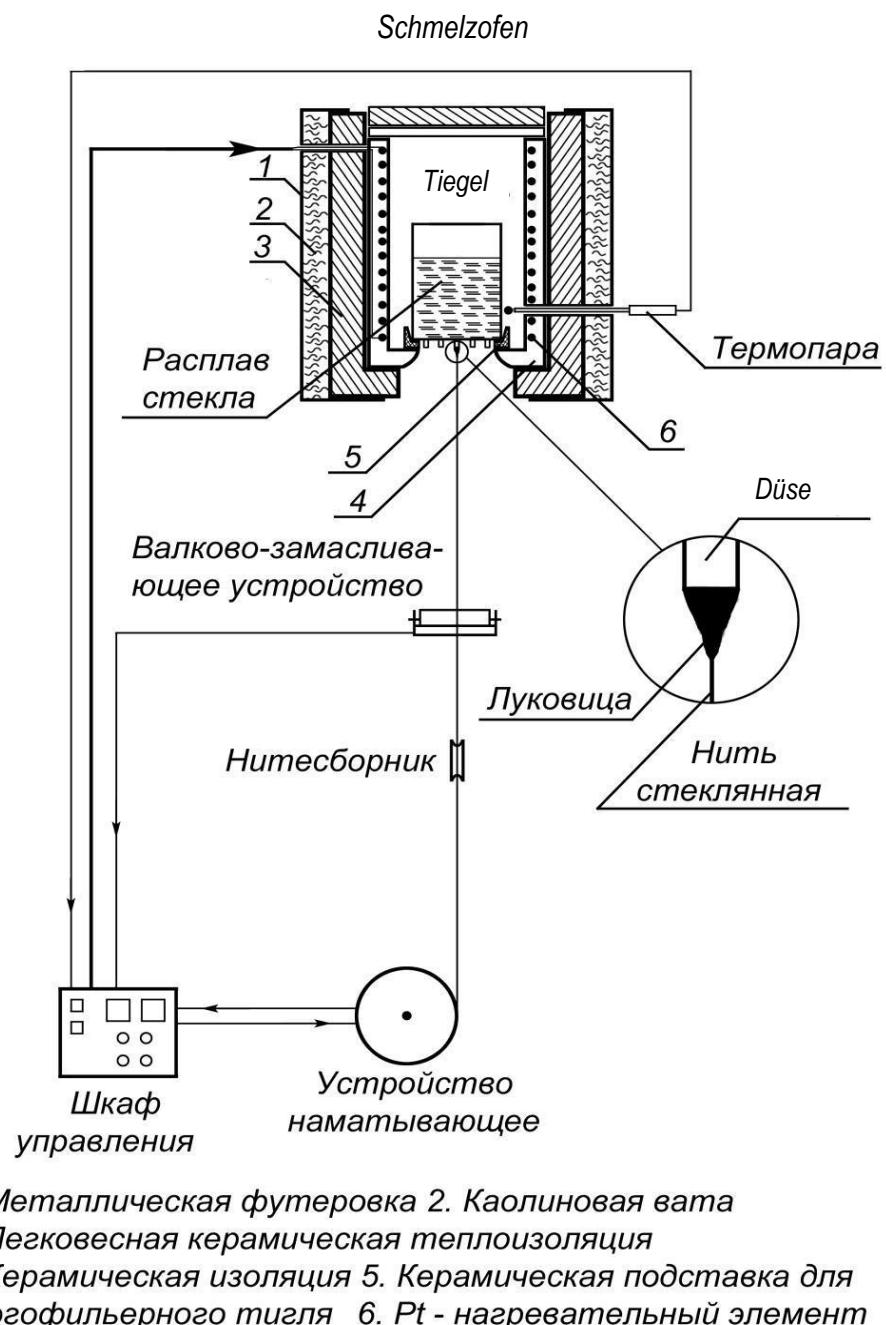


Abbildung 2. Darstellung einer Laboranlage für ununterbrochene Faserbildung

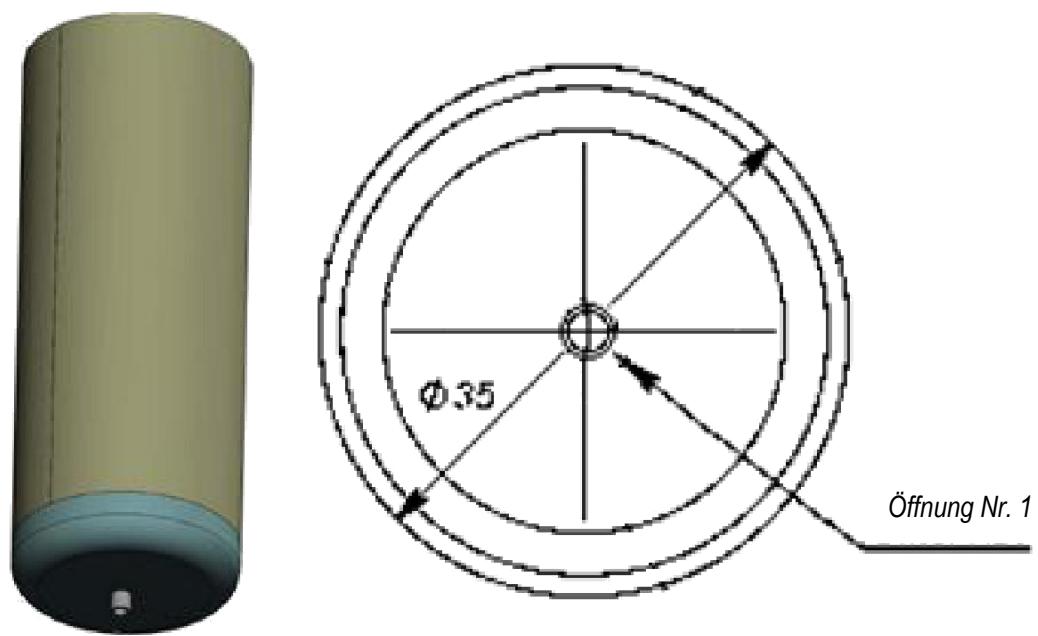


Abbildung 3. Tiegel aus Platin und Rhodium mit einer Düse

Tabelle 4. Parameter des Tiegels

Außendurchmesser des Tiegels	35 mm
Durchmesser der Düse (Bohrung Nr. 1)	2 mm
Länge der Düse	2 mm

Im Laufe des Experiments wurden die Temperaturen der unteren und der oberen Grenze der Faserbildung bestimmt. Die Temperatur der unteren Grenze der Faserbildung (TUF) ist eine Temperatur, bei der die Fasern mit dem Durchmesser von bis zu 20 µm 30 Minuten lang ohne Abriss erzeugt werden können. Unter der Temperatur der oberen Grenze der Faserbildung (TOF) versteht man die Temperatur des Auslaufens der Basaltschmelze und des Zulaufens des Düsenfeldes des Tiegels. Bei dieser Temperatur ist keine weitere Faserbildung möglich.

Tabelle 5. Bedingungen der Faserbildung

Art der Faser	TUF, °C	TOF, °C	T, °C
Basalt	1450±10	1480±10	30±10

Basierend auf den Messergebnissen der ausgelaufenen Glasmasse bei bestimmter Temperatur wurde ein Zusammenhang zwischen dem Volumen der ausgelaufenen Glasmasse (V) und der Zeit (t) festgestellt. Die berechnete Relation $V(t) = Q$ ist der Hauptparameter, nach dem anschließend die Viskosität der Schmelze bestimmt wird.

Die Viskosität der Schmelze wurde anhand des Poiseulle-Gesetzes bestimmt:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{8Ql} \Delta p$$

wo $\Delta p = p_1 - p_2$ die Druckdifferenz auf den Enden der Kanüle, Pa;

- Volumendurchfluss der Schmelze, m³/Sek;
- Durchmesser der Düse, m;
- Länge der Düse, m, ist.

Abbildung 4. veranschaulicht eine Abhängigkeit des Volumens der ausgelaufenen Glasmasse bei der Temperatur der oberen Grenze der Faserbildung (1480 °C) von der Zeit, wobei der Volumendurchfluss der Schmelze (Q) nach dem Gradienten bestimmt wurde.

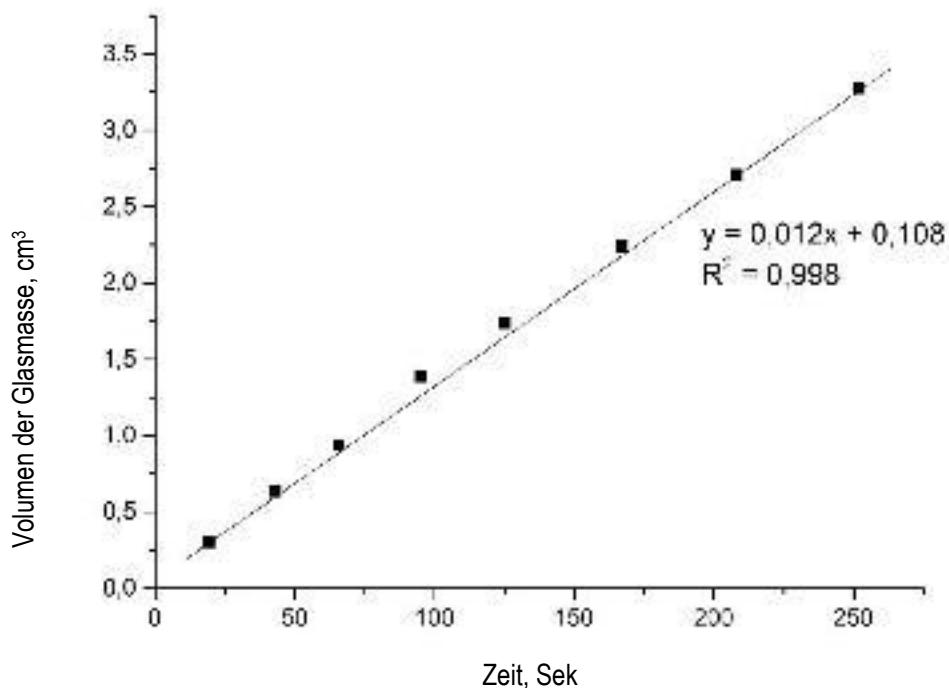


Abbildung 4. Abhängigkeit des Volumens der ausgelaufenen Glasmasse mit zugesetzten 35 Massenprozent Dolomit (35,27% MgO+CaO) von der Zeit

Die Dichte des hergestellten Glases wurde mittels einer Auftriebsmethode auf der Waage Sartorius YDK 01, komplettiert durch YDK 01 LP, bestimmt (Genauigkeit von 0,1 mg). Als Immersionsflüssigkeit diente Wasser. Die Glasdichte wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$\rho = \rho_f \frac{m_l}{m_l - m_f},$$

wo ρ die Glasdichte, g/cm³; ρ_f – die Dichte der Immersionsflüssigkeit, g/cm³; m_l – die Masse der Probe an der Luft, g; m_f – die Masse der Probe in der Immersionsflüssigkeit, g, ist.

Die Dichte des hergestellten Glases betrug 2,71 g/cm³.

Die Viskosität der Basaltschmelze bei 1480 °C betrug 9,6 Pa*Sek.

4. Thermische Eigenschaften

Eine thermische Analyse des Basaltgesteins mit zugesetzten 10, 20 bzw. 35 Massenprozent Dolomit wurde auf einem synchronen Thermoanalysator STA Jupiter 449C, hergestellt von NETZSCH, mit einem Hochtemperaturofen, durchgeführt (Betriebstemperatur = 20 - 1500°C). Für die Experimente wurde ein hochempfindlicher Probenhalter mit Pt/Pt-Rh Thermoelementen sowie Platintiegel (ein Probetiegel und ein

Vergleichstiegel) verwendet. Die Erhitzung und die Abkühlung wurden im Laufe der Analyse mit einer Geschwindigkeit von 10°C/Min von 20 °C bis 1450°C durchgeführt. Die Masse der Auswaage betrug über 80 mg. Der Verfahrensfehler der Temperaturbestimmung betrug ± 2 °C.

Die DSC-Kurve veranschaulicht eine Reihe von endothermischen Effekten bei einer Temperatur von ca. 175°C, welche mit der Entfernung gebundenen Wassers zusammenhängen (Abb. 5., 6.). Auf der TG-Kurve im Temperaturintervall zwischen 600 °C und 800 °C kann eine drastische Verringerung der Masse beobachtet werden. Dieser Effekt steht mit der Zersetzung des Dolomits im Zusammenhang. Oberhalb der Schmelztemperatur befindet sich die Probe im flüssigen Zustand, und die Temperaturabhängigkeit ihrer Wärmekapazität unterscheidet sich von jener im kristallinen Zustand. Daher verändert sich die Neigung der DSC-Kurve nach der Schmelzung. Auf den Abbildungen ist es sichtbar, dass die Zugaben von Dolomit nicht die Schmelztemperatur des ursprünglichen Basalts verändern.

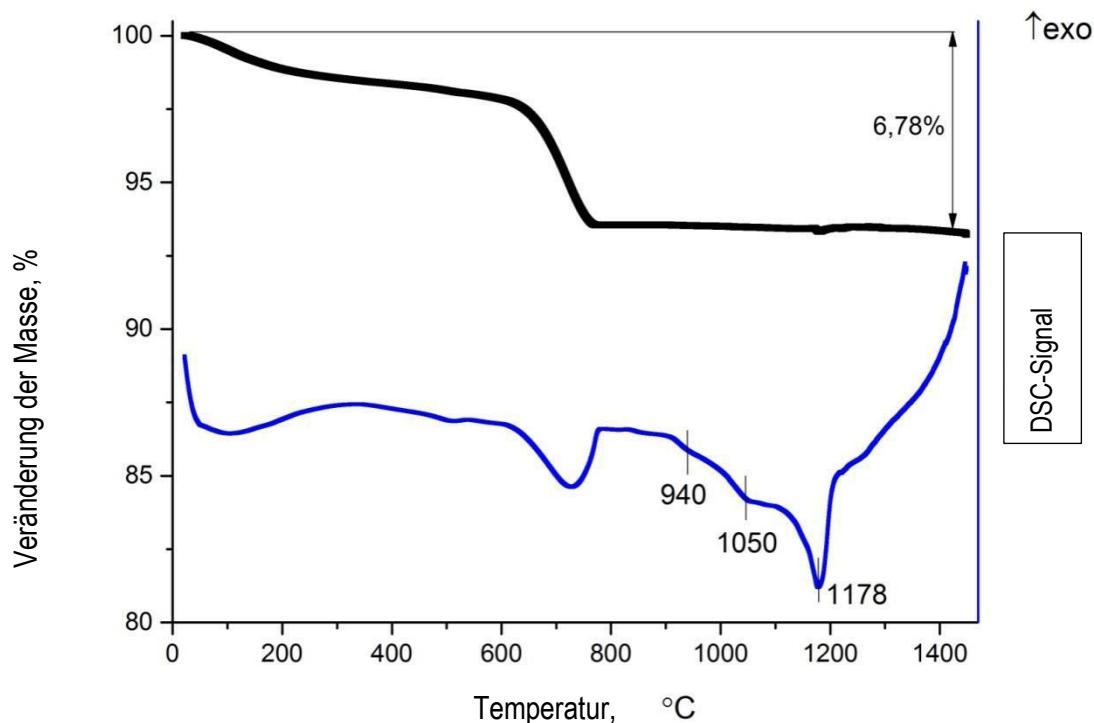


Abbildung 5. Erhitzungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgestein mit 10 Massenprozent Dolomit ((24.4%MgO+CaO)); Erhitzungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°/Min

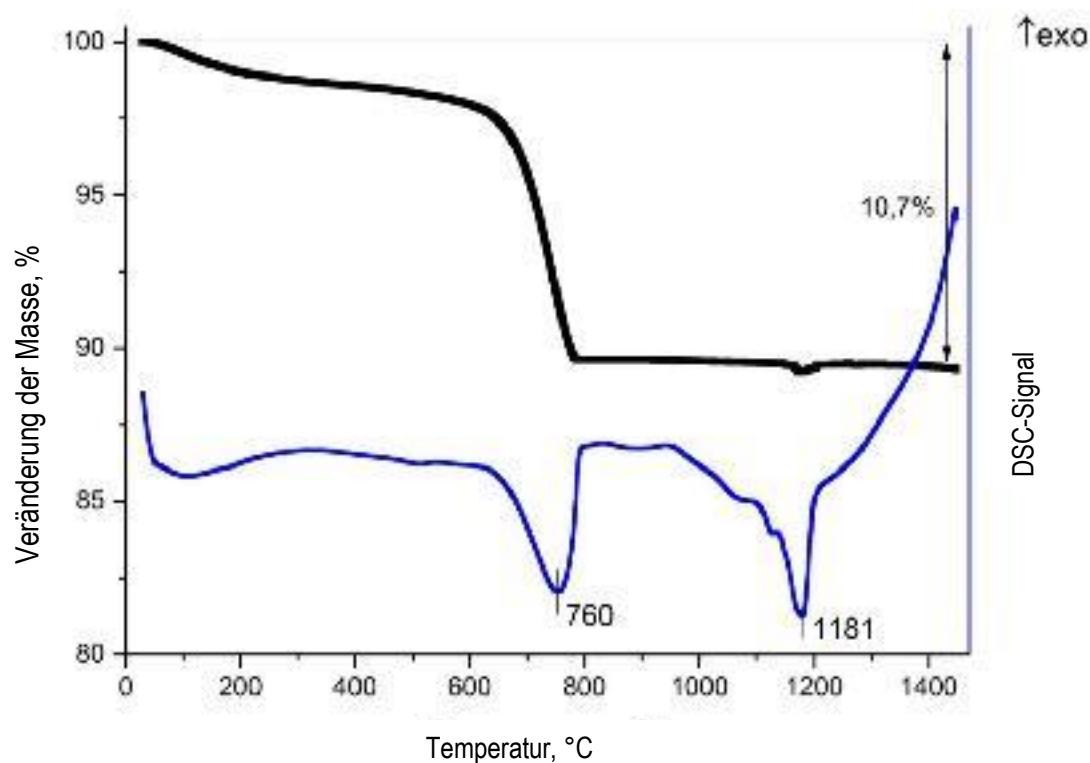


Abbildung 6. Erhitzungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgestein mit 20 Masseprozent Dolomit (27.5%MgO+CaO), Erhitzungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°C/Min

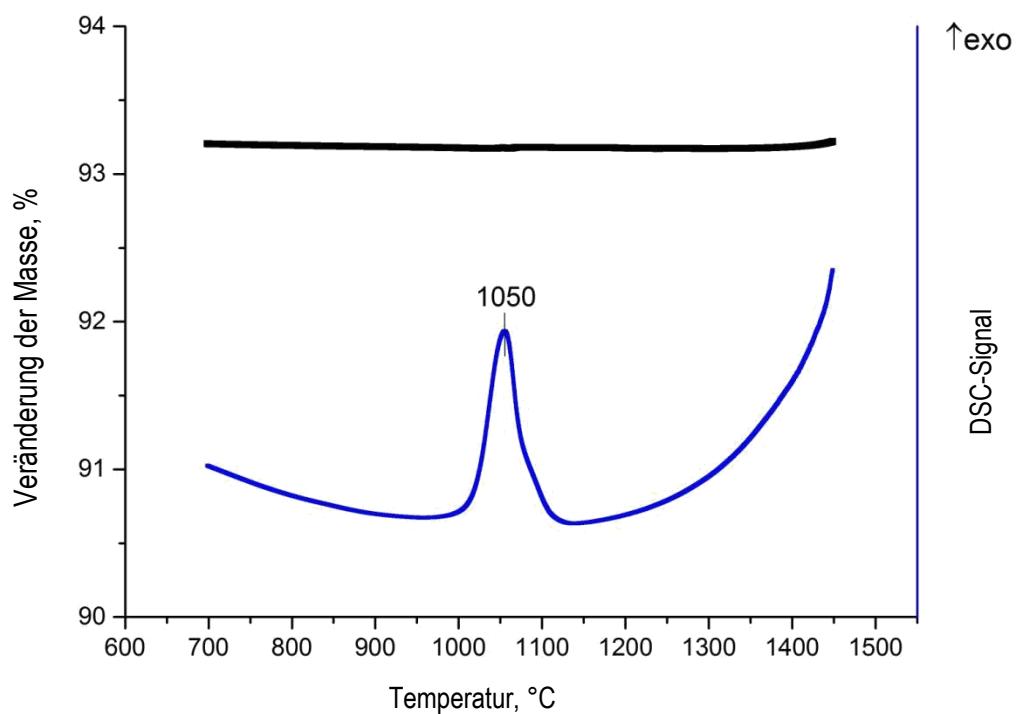


Abbildung 7. Abkühlungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgesteins mit 10 Massenprozent Dolomit; Abkühlungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°C/Min

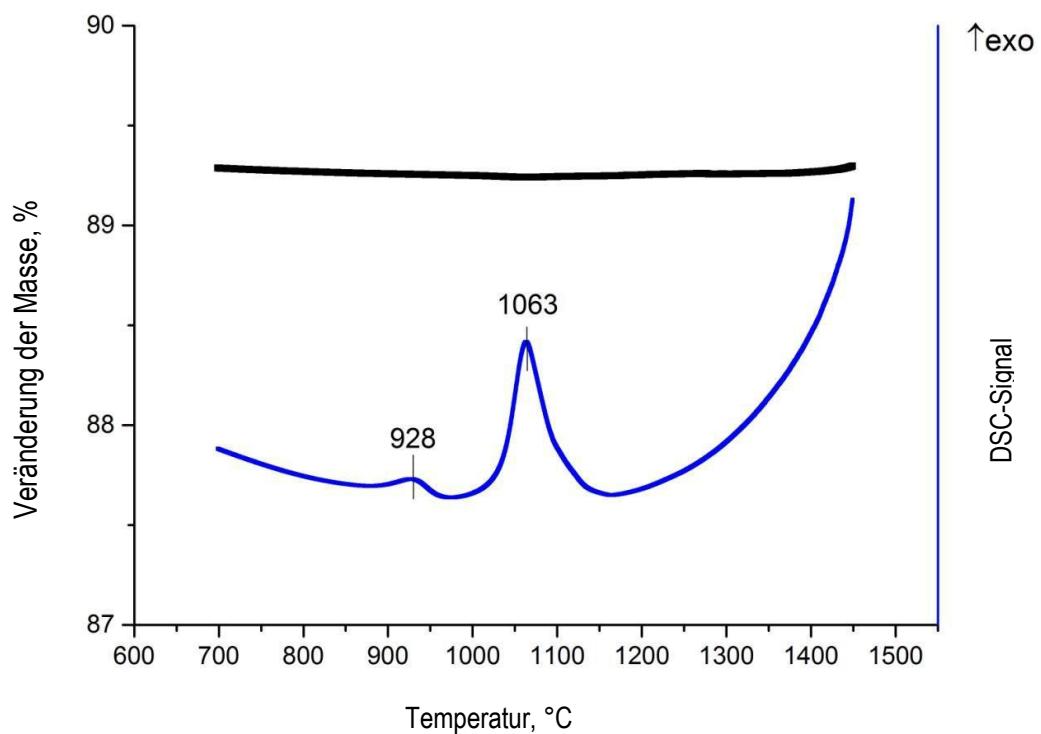


Abbildung 8. Abkühlungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgesteins mit 20 Massenprozent Dolomit; Abkühlungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°C/Min

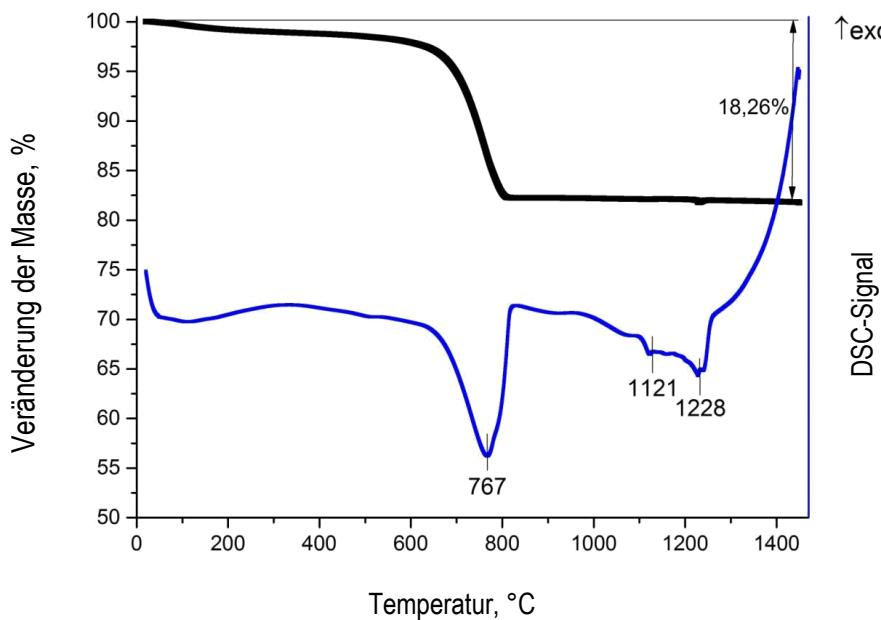


Abbildung 9. Erhitzungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgestein mit 35 Massenprozent Dolomit (32,14% $(\text{MgO}+\text{CaO})$); Erhitzungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°C/Min

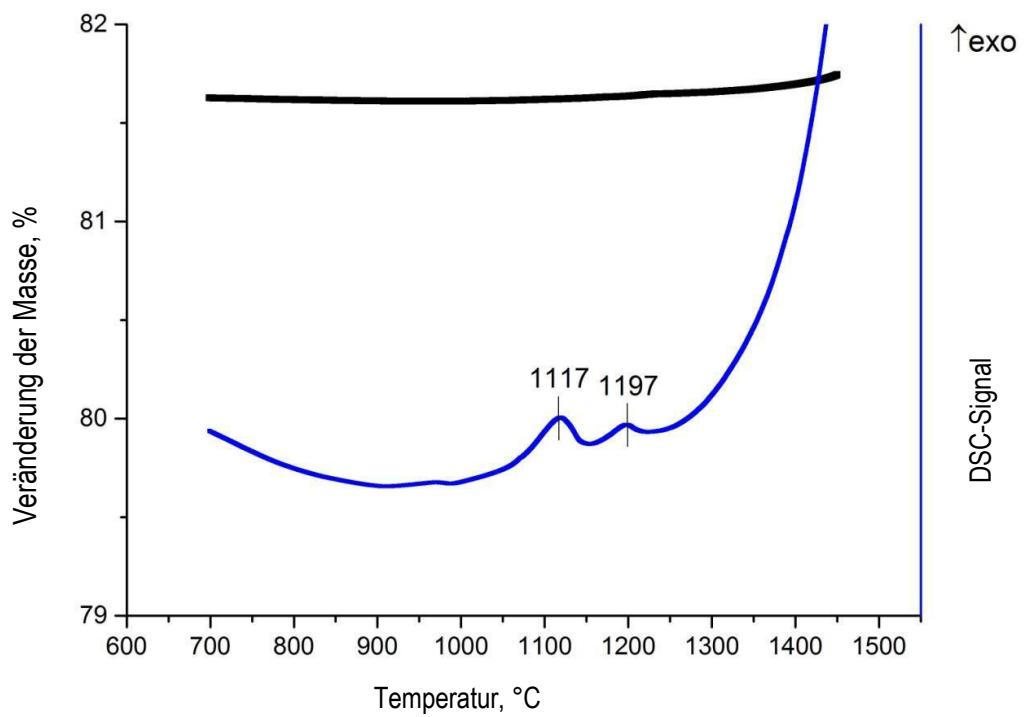


Abbildung 10. Abkühlungskurven DSC (blau) und TG (schwarz) des Basaltgestein mit 35 Massenprozent Dolomit; Abkühlungsgeschwindigkeit in der Luft - 10°C/Min

**5. Phasenzusammensetzung der Basaltproben mit den Zusätzen von Dolomit
(CaMg(CO₃)₂)**

Tabelle 6. Phasenzusammensetzung der Basaltproben, gehärtet 1 Stunde lang bei 1200 °C, mit unterschiedlichen Anteilen von Dolomit (CaMg(CO₃)₂)

0 % CaMg(CO ₃) ₂						
Augit Gitter C2/c	Akermanit Ca ₂ MgSi ₂ O ₇ Gitter <i>P</i> 421 <i>m</i>	Periklas MgO, Gitter <i>Fm</i> 3 <i>m</i>	Cristobalit Gitter <i>P</i> 41212	Forsterit Gitter <i>Pnma</i>	Cyanit Gitter - <i>P</i> 1	Magnetit Gitter <i>Fd</i> 3 <i>m</i>
<i>a</i> = 9.7447 <i>b</i> = 8.8706 <i>c</i> = 5.2976 β = 106.12			<i>a</i> = 4.984 <i>c</i> = 6.916	<i>a</i> = 10.213 <i>b</i> = 5.979 <i>c</i> = 4.755	<i>a</i> = 7.076 <i>b</i> = 7.853 <i>c</i> = 5.588 α = 90.12 β = 100.85 γ = 105.72	<i>a</i> = 8.397
64 %			2 %	11 %	13 %	11 %
10 % CaMg(CO ₃) ₂						
<i>a</i> = 9.7554 <i>b</i> = 8.8795 <i>c</i> = 5.3040 β = 106.116				<i>a</i> = 10.224 <i>b</i> = 5.992 <i>c</i> = 4.762	<i>a</i> = 7.119 <i>b</i> = 7.872 <i>c</i> = 5.548 α = 89.66 β = 100.75 γ = 105.97	<i>a</i> = 8.359
75 %				10 %	9 %	6 %
20 % CaMg(CO ₃) ₂						
<i>a</i> = 9.7476 <i>b</i> = 8.8736 <i>c</i> = 5.2986 β = 106.051	<i>a</i> = 7.770 <i>c</i> = 5.044			<i>a</i> = 10.222 <i>b</i> = 5.985 <i>c</i> = 4.760	<i>a</i> = 7.077 <i>b</i> = 7.881 <i>c</i> = 5.548 α = 90.04 β = 100.94 γ = 105.71	<i>a</i> = 8.396
54 %	15 %			16 %	13 %	2 %

35 % CaMg(CO ₃) ₂						
$a = 9.736$ $b = 8.870$ $c = 5.2944$	$a = 7.7622$ $c = 5.0216$	$a = 4.2126$		$a = 10.230$ $b = 6.003$ $c = 4.773$	$a = 7.03$ $b = 7.827$ $c = 5.593$	
$\beta = 106.026$					$\alpha = 89.59$ $\beta = 101.38$ $\gamma = 107.24$	
31 %	34 %	9 %		4 %	21 %	

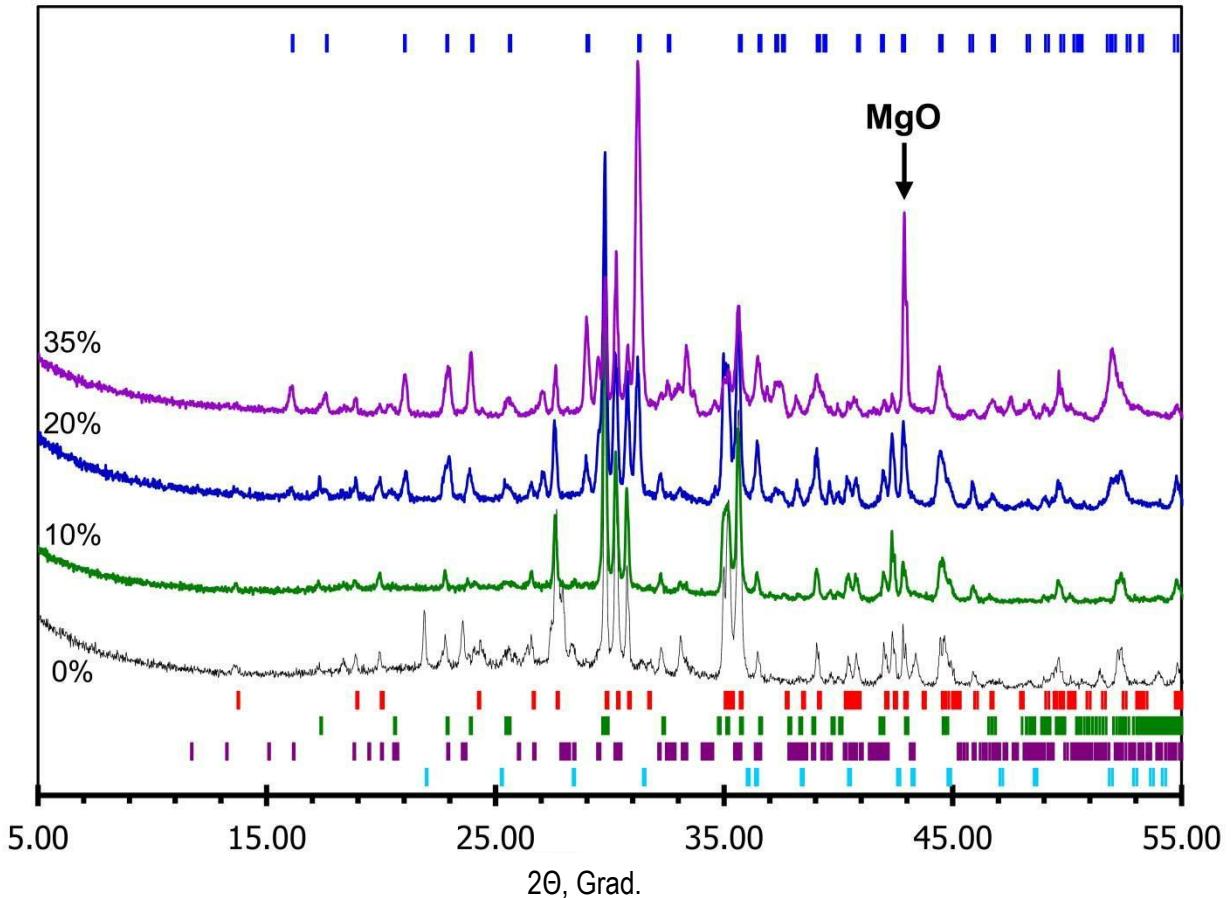


Abb. 11. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts, vermischt mit unterschiedlichen Mengen von Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (0%, 10%, 20% bzw. 35 %) und gehärtet 1 Stunde lang bei 1200°C . Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augit* ($(\text{Mg,Ca,Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$) (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Cyanit*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. *Cristobalit*, SiO_2 (hellblau),
5. *Akermanit*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (blau).

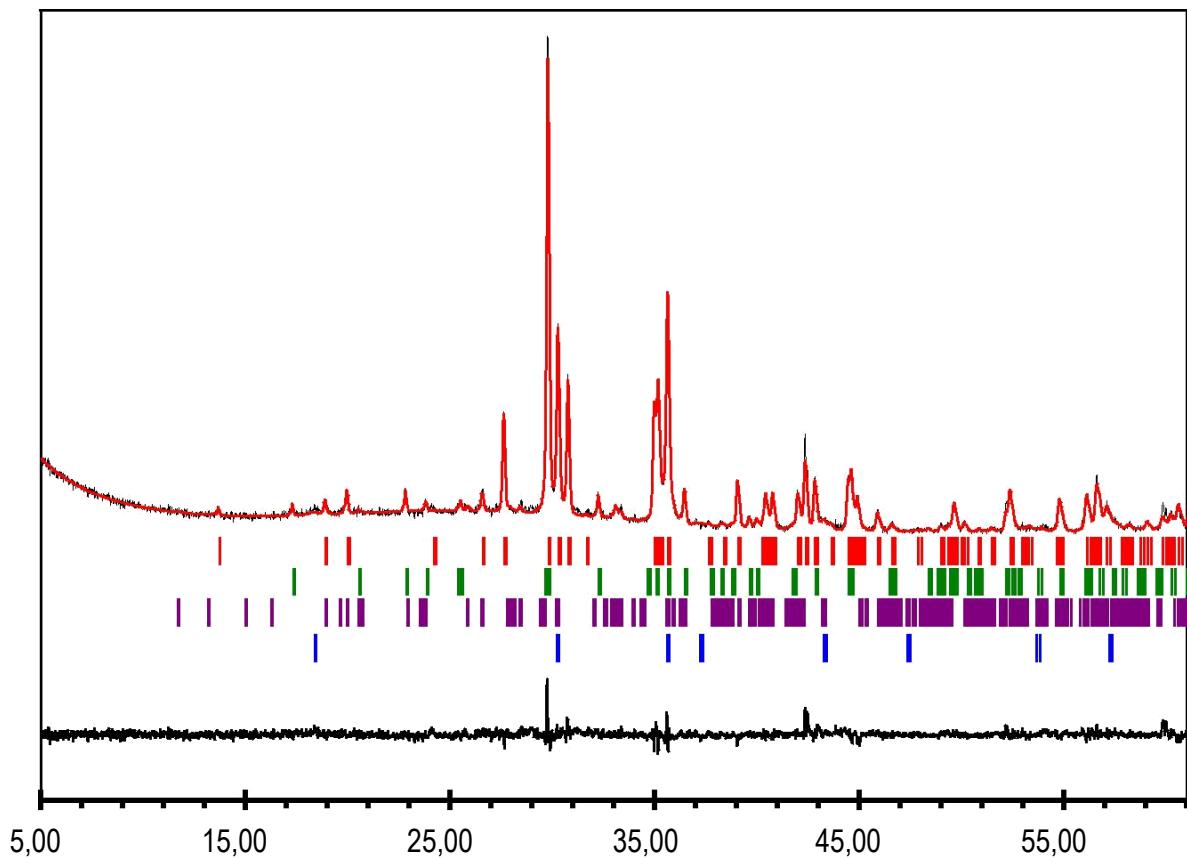


Abb. 12. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 10% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$, und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augit* ($\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$) (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Cyanit*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. *Magnetite*, Fe_3O_4 (blau).

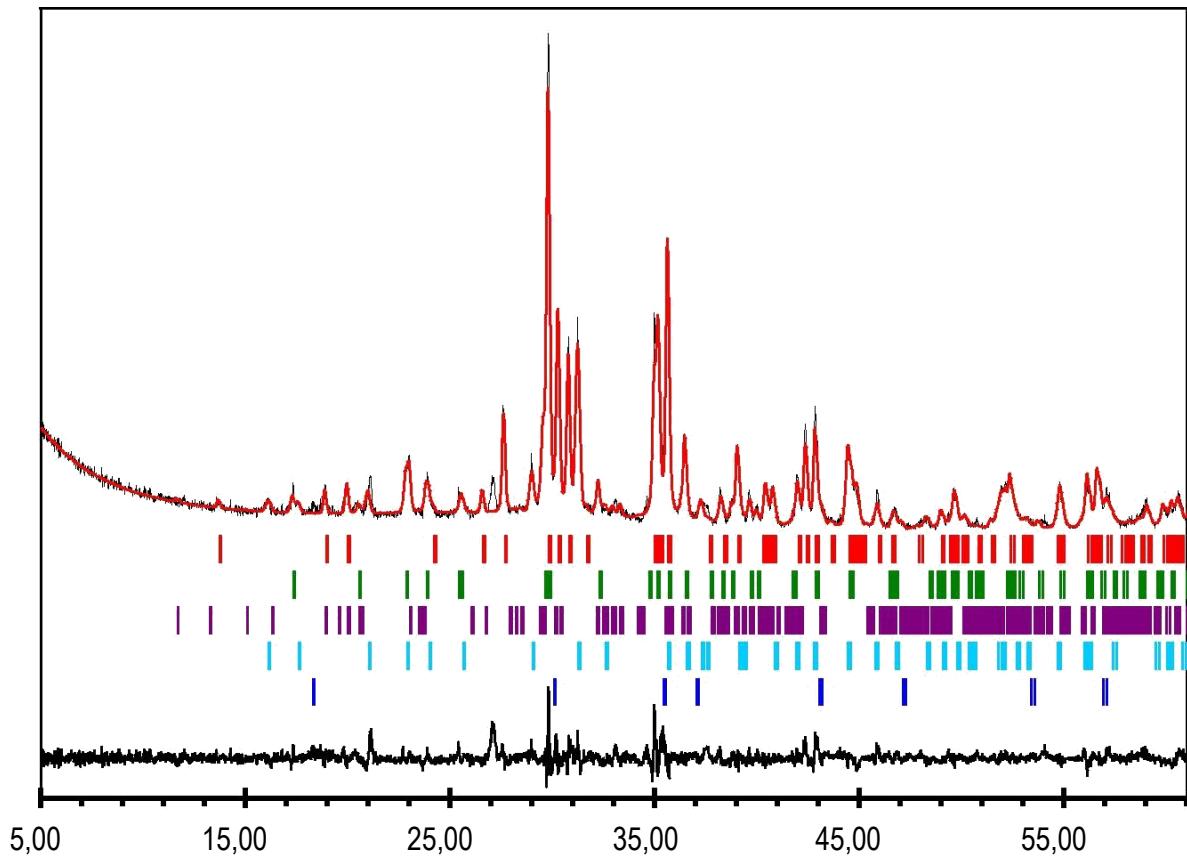


Abb. 13. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 20% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augit* ($\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$) (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Cyanit*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. *Akermanit*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (hellblau),
5. *Magnetit*, Fe_3O_4 (blau).

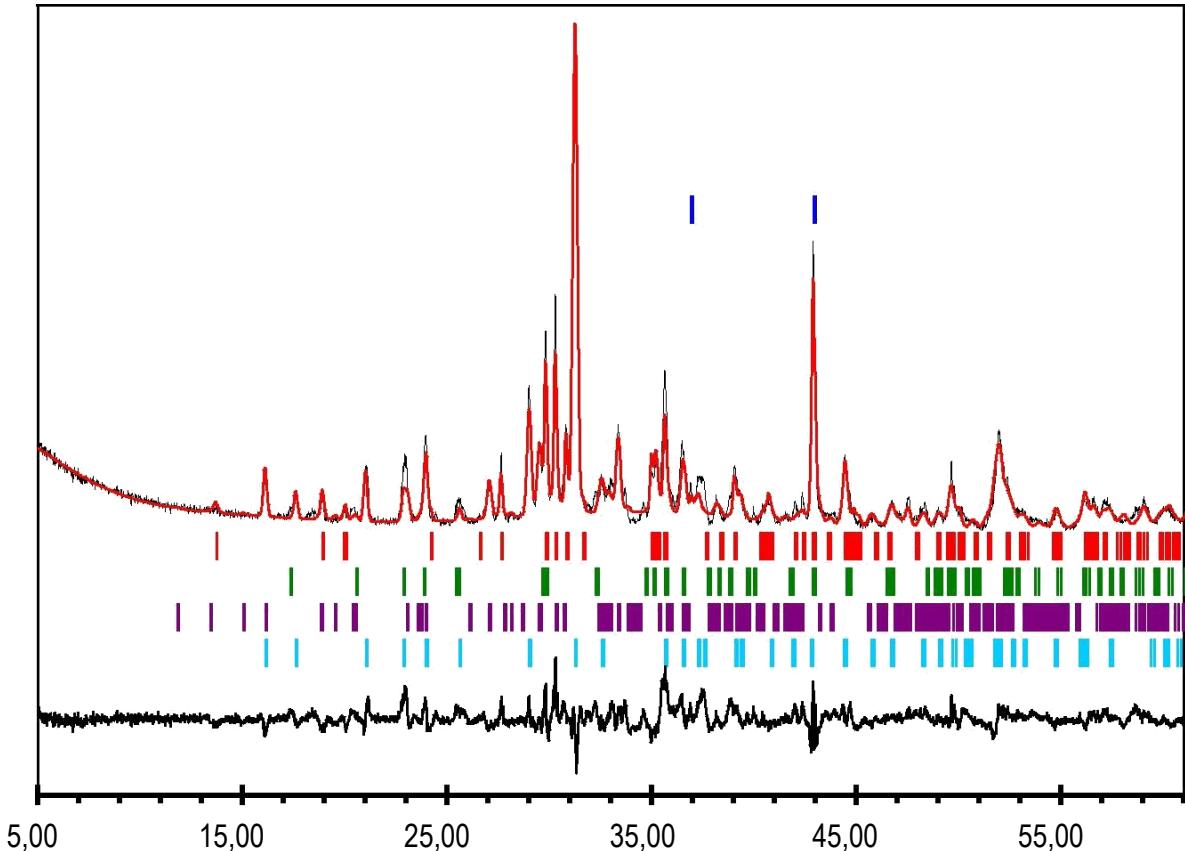


Abb. 14. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 35% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$, und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augit* ($\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$) (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Cyanit*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. *Akermanit*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (hellblau),
5. *Periklas*, MgO (lila).

Tabelle 7. Phasenzusammensetzung der Basaltproben, gehärtet 1 Stunde lang bei 1300°C, mit unterschiedlichen Anteilen von Dolomit ($\text{CaMg(CO}_3\text{)}_2$)

0 % $\text{CaMg(CO}_3\text{)}_2$						
Augit Gitter $C2/c$	Akermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Gitter $P-421m$	Periklas MgO , Gitter $Fm3m$	Forsterit Mg_2SiO_4 Gitter $Pnma$	Cyanit Gitter - $P1$	Magnetit Fe_3O_4 Gitter $Fd3m$	Hämatit Fe_2O_3
					$a = 8,323$	$a = 5,074$ $c = 14,34$
					95 %	5 %
10 % $\text{CaMg(CO}_3\text{)}_2$						
Augit Gitter $C2/c$	Akermanit $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ Gitter $P-421m$	Periklas MgO , Gitter $Fm3m$	Forsterit Gitter $Pnma$	Cyanit Gitter - $P1$	Ringwoodit Fe_2SiO_4 Gitter $Fd3m$	Korund Al_2O_3 Gitter $R3c$
$a = 9,762$ $b = 8,844$ $c = 5,323$ $\beta = 106,36$			$a = 10,226$ $b = 5,999$ $c = 4,762$	$a = 7,093$ $b = 7,847$ $c = 5,539$ $\alpha = 89,73$ $\beta = 100,95$ $\gamma = 106,11$		$a = 4,763$ $c = 12,996$
28 %			27 %	33 %		12 %
20 % $\text{CaMg(CO}_3\text{)}_2$						
$a = 9,780$ $b = 8,868$ $c = 5,320$ $\beta = 106,27$		$a = 4,174$	$a = 10,238$ $b = 5,998$ $c = 4,758$		$a = 8,284$	
48 %		7 %	34 %		11 %	
35 % $\text{CaMg(CO}_3\text{)}_2$						
	$a = 7,7930$ $c = 5.0281$		$a = 10,256$ $b = 6,0075$ $c = 4.7590$		$a = 8,233$	
	66 %		20 %		14 %	

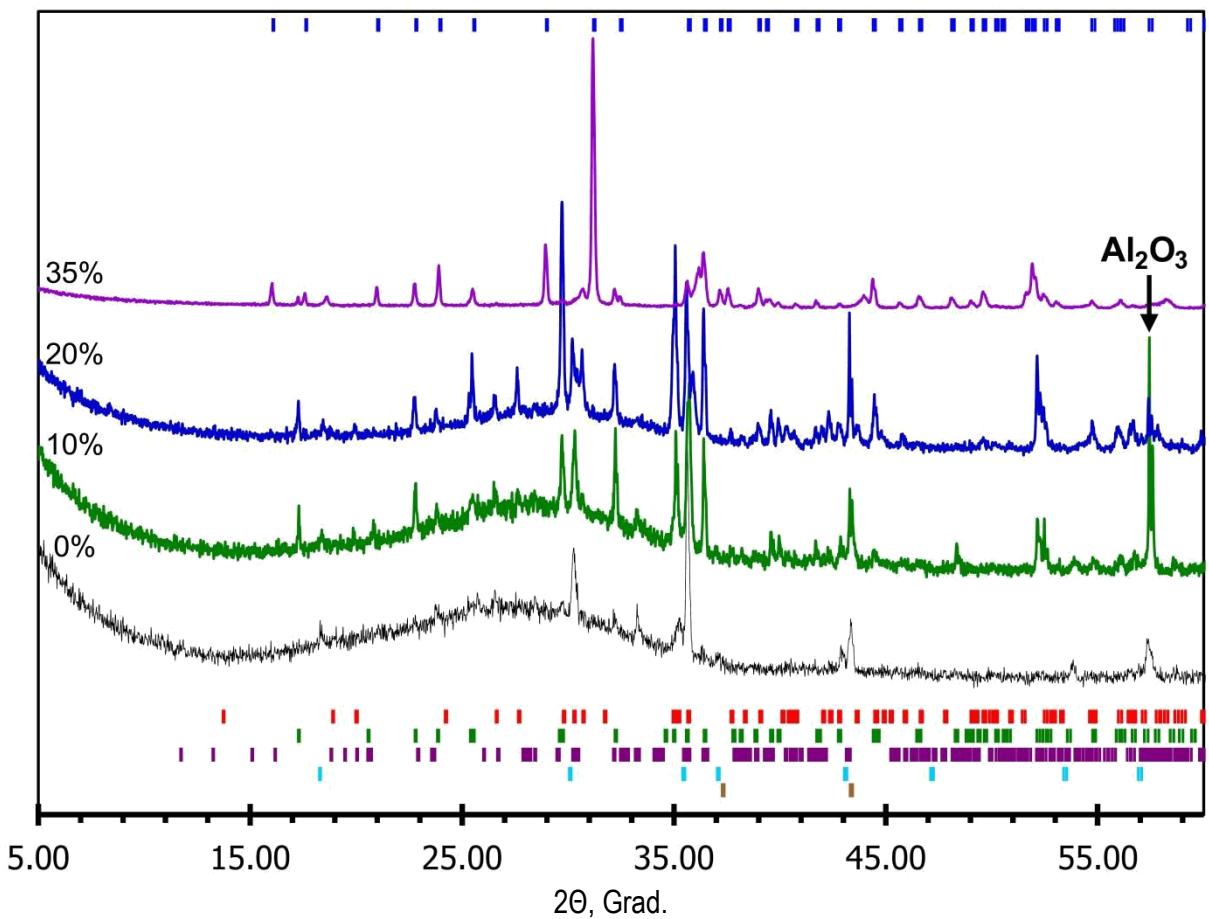


Abb. 15. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts, vermischt mit unterschiedlichen Mengen von Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (0%, 10%, 20% и 35 %) und gehärtet 1 Stunde lang bei 1300°C . Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. Augit ($(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. Forsterit, Mg_2SiO_4 (grün),
3. Cyanit, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. Magnetit, Fe_3O_4 oder Ringwoodit, Fe_2SiO_4 (hellblau)
5. Akermanit, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (blau)
6. Periklas, MgO (braun).

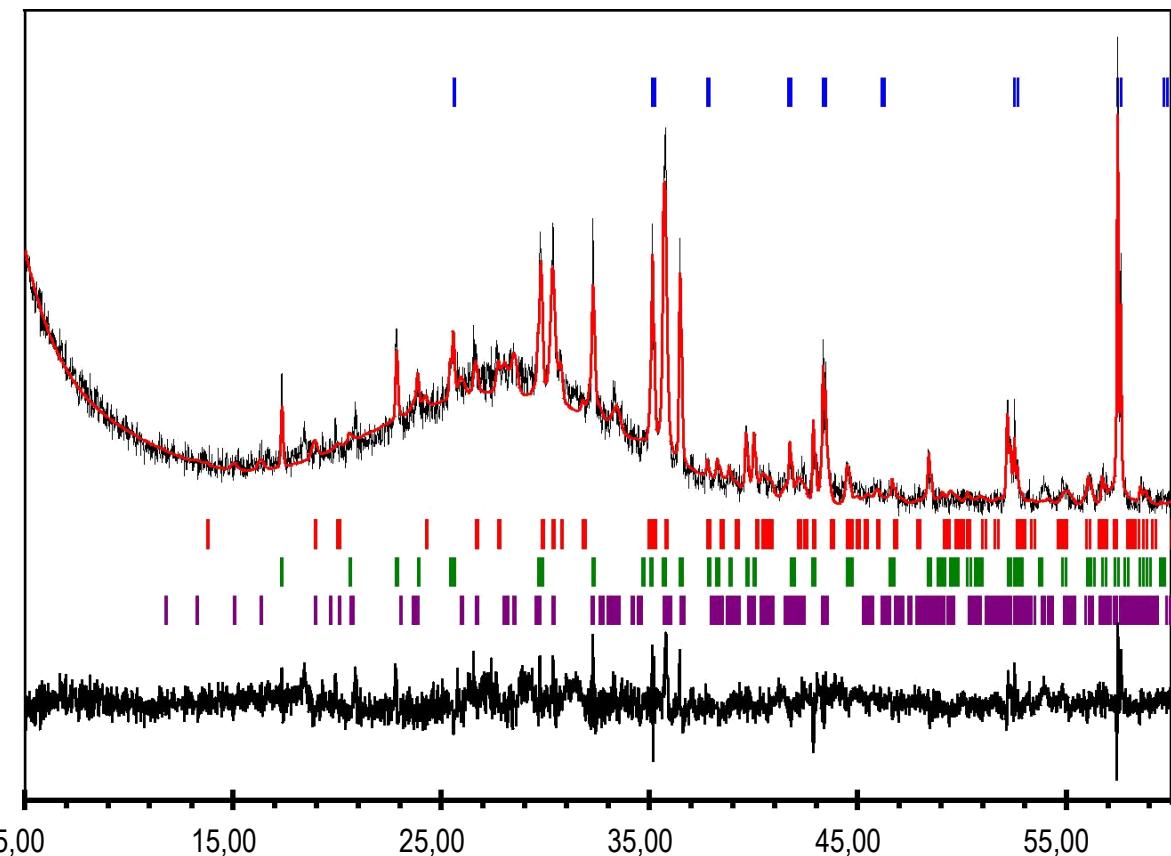


Abb. 16. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 10% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei 1300°C , und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augit* ($\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$) (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Cyanit*, $\text{Al}_2(\text{SiO}_4)\text{O}$ (lila),
4. *Korund*, Al_2O_3 (blau).

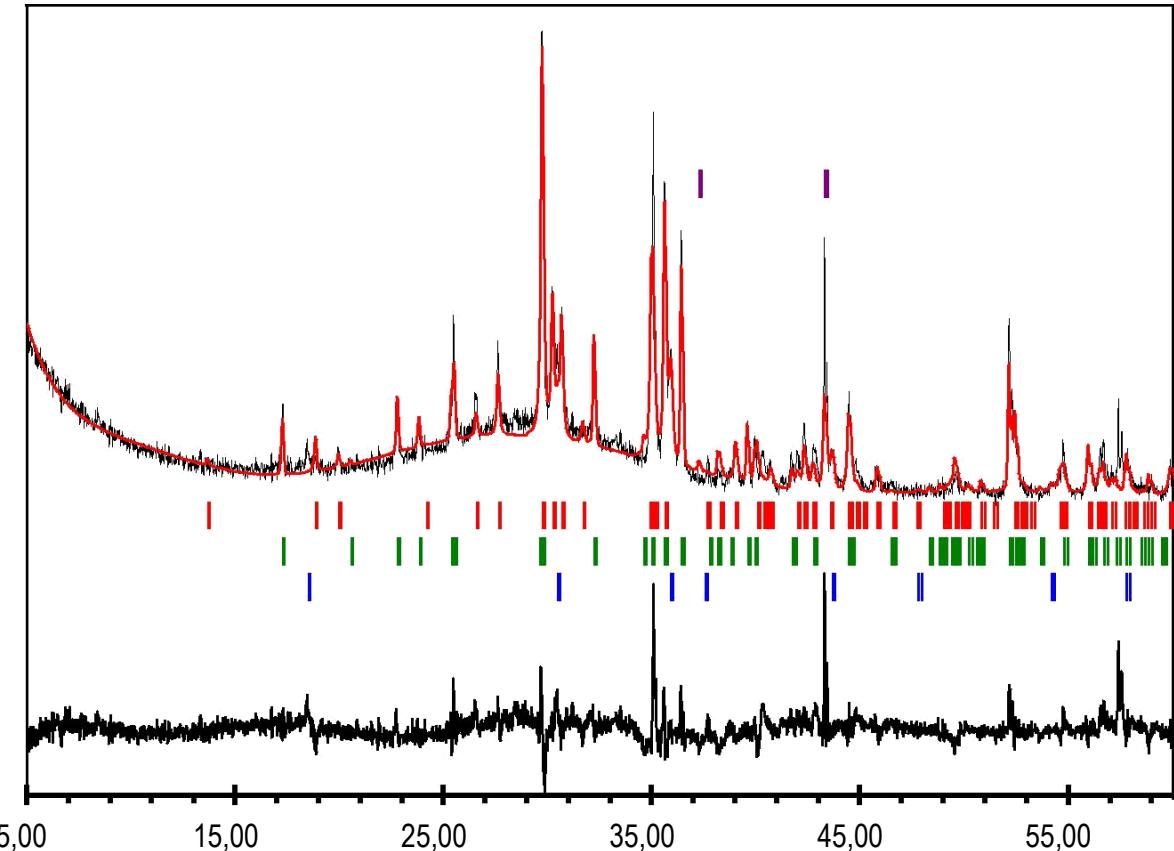


Abb. 17. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 20% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei 1300°C , und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Augite*, $\text{Mg,Ca,Fe}_2(\text{SiO}_3)_2$ (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Periklas*, MgO (lila),
4. *Ringwoodite*, Fe_2SiO_4 (blau).

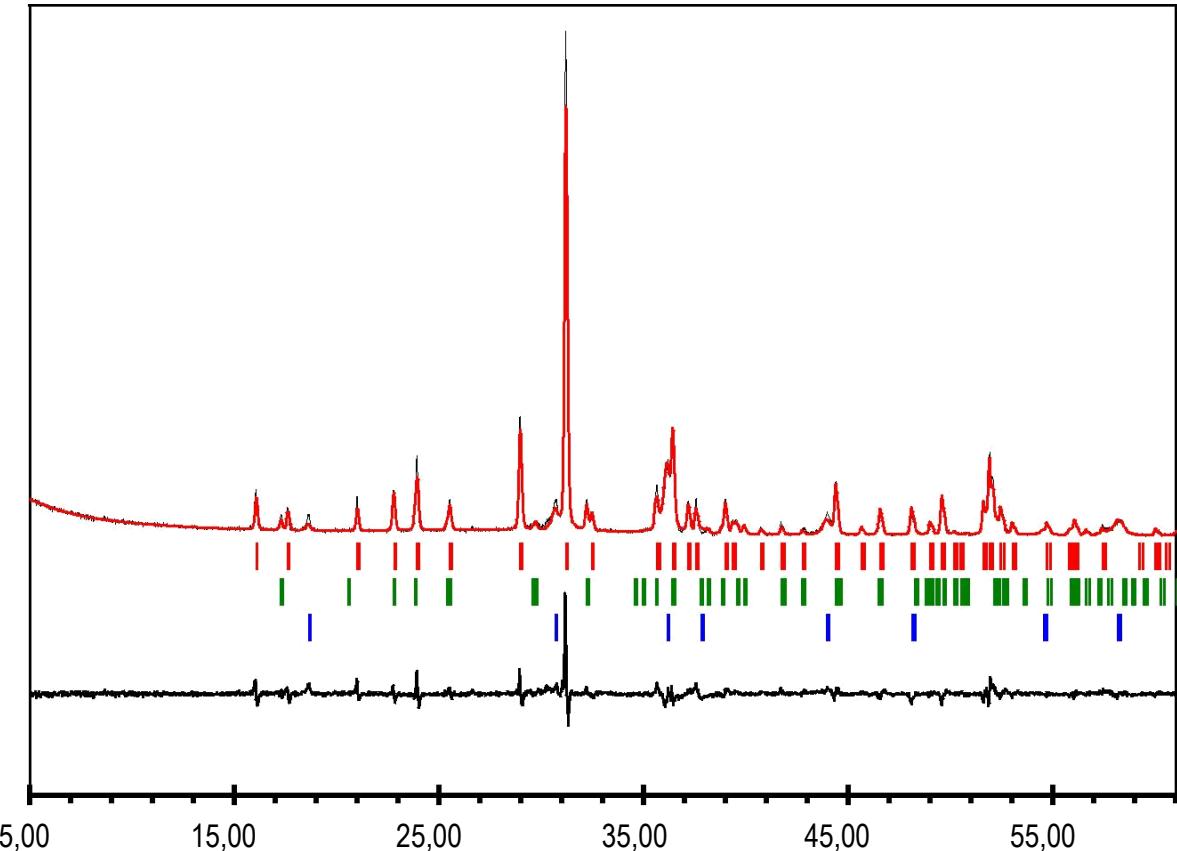


Abb. 18. Röntgenaufnahmen der Proben des ursprünglichen Basalts mit 35% Dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), gehärtet 1 Stunde lang bei 1300°C , und die Ergebnisse der quantitativen Phasenanalyse mittels Rietveld-Methode. Angeführt sind die experimentelle (schwarz), die errechnete (rot) und die Differenzaufnahme (unten). Senkrechte Linien zeigen die Positionen der Reflexe für

1. *Akermanit*, $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ (rot),
2. *Forsterit*, Mg_2SiO_4 (grün),
3. *Ringwoodit*, Fe_2SiO_4 (blau).