

Diffusive vs. konvektive Kristallauflösung in silikatischen Schmelzen

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover

zur Erlangung des Grades

DOKTORIN DER NATURWISSENSCHAFTEN

Dr. rer. nat

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Geol. Annette Quetscher

geboren am 27.01.1982 in Suhl

2013

Referent: Prof. Dr. Harald Behrens (Leibniz Universität Hannover)

Korreferent: Prof. Dr. Joachim Deubener (Technische Universität Clausthal)

Tag der Promotion: 08.11.2013

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass ich meine Dissertation mit dem Titel „Diffusive vs. konvektive Kristallauflösung in silikatischen Schmelzen“ selbstständig verfasst und die benutzten Hilfsmittel und Quellen sowie gegebenenfalls die zu Hilfeleistungen herangezogenen Institutionen vollständig angegeben habe. Die Dissertation wurde nicht schon als Masterarbeit, Diplomarbeit oder andere Prüfungsarbeit verwendet.

Braunschweig, 20.12.2013

Annette Quetscher

*„Die Sonne
scheint so oder so,
die Wolken entscheiden,
ob du sie siehst.“*

Tomte

Für Tobias und Arvid

Ich möchte mich bedanken bei...

Herrn **Prof. Dr. Harald Behrens** für die Möglichkeit in diesem Projekt zu arbeiten sowie für viele Anregungen, vielseitige Unterstützung und nicht zuletzt für die mir entgegengebrachte Geduld.

Ich danke Herrn **Prof. Dr. Joachim Deubener** für die Übernahme des Koreferats dieser Arbeit sowie die anregenden Diskussionen.

Herrn **Prof. Dr. Francois Holtz** und Herrn **Prof. Dr. Ulrich Heimhofer** danke ich für die Übernahme der Aufgaben als weitere Prüfer meiner Promotion.

I would like to thank **Prof. Youxue Zhang** for all your support, discussions and the possibility to work in your labs.

Also many thanks to **Matthi Rongen** at TNO Eindhoven, whose knowledge and experimental facilities have brought this work enormously forward.

Vielen Dank an **Dr. Bastian Joachim**, der in seiner Diplomarbeit umfangreiche Vorarbeiten zu diesem Projekt durchgeführt hat.

Für die Einführung in die Technik der IHPVs sowie für die vielen hilfreichen kleinen und großen Tipps in der Benutzung danke ich **Dr. Jan Stelling** und **Dr. Alexander Bartels**.

Mein Dank gilt Herrn **Prof. Dr. Kurt Mengel** für die Möglichkeit die EMPA des Instituts für Endlagerforschung der TU Clausthal nutzen zu können.

Bei den Messungen an der EMPA wurde ich an der Leibniz Universität in Hannover kompetent durch **Prof. Jürgen Koepke**, **Wanja Dziony**, **Eric Wolf** und **Martin Erdmann** unterstützt. An der Technischen Universität Clausthal erhielt ich ebenso kompetente Unterstützung an der EMPA durch **Klaus Herrmann** und **Dr. Thomas**

Schirmer.

Für die Erstellung der Dünnschliffe und vor allem für die komplizierte und zeitaufwändige Präparation meiner Kristalle danke ich **Otto Diedrich**. Ohne dich hätte ich ein Jahr länger gebraucht.

Für die technische Unterstützung und viele individuell angefertigte Bauteile danke ich ganz herzlich **Ulrich Kroll und dem gesamten Werkstattteam**.

Ein ganz herzliches Dankeschön an **Dr. Sarah B. Cichy** und **Wanja Dziony** für das Korrekturlesen der Arbeit und für viele weitere Dinge.

Ich danke **Dr. Sara Fanara**, **Dr. Tatiana Shishkina** und **Sonja Zink** für viele hilfreiche Tipps und Diskussionen und für die schöne Zeit neben der Arbeit.

Mein Dank gilt **Dr. Francesco Vetere** für ein offenes Ohr und hilfreiche Tipps.

Selbstverständlich danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** für die Finanzierung des Projektes. Und außerdem bedanke ich mich für die Promotionsabschlussförderung, die ich vom **Gleichstellungsbüro der Leibniz Universität Hannover** erhielt.

Mein Dank gilt auch **Dr. Max Wilke**, der mich in Kontakt mit diesem Projekt gebracht hat.

Ich danke **meinem Mann** für die gemeinsame Zeit und vor allem für das Zusammenhalten in schwierigen Situationen. Und zu guter Letzt danke ich **meinem Sohn**, durch dich habe ich die Welt noch einmal neu entdecken dürfen. Es ist schön, dass du da bist!

Abstract

The research on magma chambers and their related processes, especially crystal nucleation/growth and dissolution, plays not only an important role in ore geology but also in glass manufacturing techniques. This study investigates the crystal dissolution in silicate melts under static (diffusive dissolution) and dynamic (convective dissolution) conditions at temperatures between 1050 and 1550°C, and at pressures between 0,1 MPa and 1 GPa. Here the special feature is the in situ observation of convective crystal dissolution. Aim of this study was to test the model of convective crystal dissolution in silicate melts developed by ZHANG & XU (2003) and ZHANG (2005). Alongside the experiments on diffusion olivine crystal dissolution in a haplobasaltic melt ($An_{42} - Di_{58}$), a series of olivine and magnetite dissolution experiments in either NCS-melts (soda-lime-silicate) or in NaS-melts (sodium silicate) was conducted. Modeling the convective crystal dissolution required their specific diffusion coefficients D and interface concentrations C_0 . As a byproduct of the in situ experiments, it was possible to determine directly their melt viscosities. It has to be noted that the preserved state of the cooled end products after convective crystal dissolution experiments is not consistent with its state at run temperature prior to quenching. It means that the crystal continued its descent and dissolution during cooling, thus overprinting the boundary layer around the crystal. The sink rates u , determined from in situ observation, of 0,0073 to 0,23 mm/s and their sink depths s of 23 to 65 mm are in good agreement with the calculated values provided by the model of ZHANG & XU (2003) and ZHANG (2005). For the first time, this model was applied to silicate melts and confirmed through numerous experiments.

keywords: silicate melts, crystal dissolution, diffusion

Zusammenfassung

Die Erforschung von Magmenkammern und der darin ablaufenden Prozesse, speziell Kristallneubildung und -auflösung, spielt lagerstättengeologisch als auch für die Glastechnologie eine bedeutende Rolle. In dieser Arbeit wurde die Kristallauflösung in silikatischen Schmelzen unter statischen (diffusive Kristallauflösung) und dynamischen (konvektive Kristallauflösung) Bedingungen bei Temperaturen zwischen 1050 und 1550 °C und Drücken zwischen 0,1 MPa und 1 GPa untersucht. Die Besonderheit besteht darin, dass die Versuche zur konvektiven Kristallauflösung mit *in situ* - Beobachtung durchgeführt wurden. Das Ziel war es, das von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) entwickelte Modell zur konvektiven Kristallauflösung an silikatischen Schmelzen zu testen. Neben Experimenten zur diffusiven Auflösung von Olivinkristallen in einer Haplobasaltschmelze ($An_{42} - Di_{58}$) wurden Experimente zur Olivin- und Magnetitauflösung in NCS-Schmelzen (Kalknatronsilikat) und NaS-Schmelzen (Natriumsilikat) durchgeführt. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten D und Grenzflächenkonzentrationen C_0 wurden zur Modellierung der konvektiven Kristallauflösung benutzt. Als Beiprodukt der *in situ* - Experimente ergab sich die Möglichkeit der direkten Bestimmung der Viskosität der Schmelzen. Es konnte festgestellt werden, dass der in den Versuchsprodukten der konvektiven Kristallauflösung konservierte Zustand nicht der ist, der dem Zustand der Probe bei der Versuchstemperatur entspricht. Während der Abkühlung sank der Kristall weiter, löste sich weiter auf und überprägte die Grenzschicht, die um den Kristall vorlag. Die aus den *in situ* - Experimenten berechneten Sinkgeschwindigkeiten u von 0,0073 bis 0,23 mm/s und Sinktiefen s von 23 bis 65 mm sind in guter Übereinstimmung mit den nach dem Modell von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) berechneten Werten. Das Modell wurde in dieser Arbeit erstmals auf silikatische Schmelzen angewandt und durch zahlreiche Experimente bestätigt.

Schlagwörter: Silikatschmelzen, Kristallauflösung, Diffusion

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Aufbau und Eigenschaften von silikatischen Schmelzen	5
2.1.1	Viskosität	7
2.2	Diffusion	10
2.2.1	Mobilitäten von Ionen in der Schmelze	14
2.3	Kristallauflösungsprozesse	16
2.3.1	Diffusive Kristallauflösung	17
2.3.2	Konvektive Kristallauflösung	21
3	Experimentelle Methoden	25
3.1	Glassynthese	25
3.2	Verwendete Gläser	25
3.2.1	Haplobasalt	26
3.2.2	Kalknatronsilikat (NCS)	29
3.2.3	Natriumsilikat (NaS)	31
3.3	Verwendete Kristalle	35
3.4	Gasdruckanlage	37
3.5	Piston Zylinder	40
3.6	Vertikal- und Kammerofen	42
3.7	Experimente zur diffusiven Kristallauflösung	44
3.8	Experimente zur konvektiven Kristallauflösung	47

4 Analytische Methoden	53
4.1 Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)	53
4.2 Dichte: Methodik und Ergebnisse	56
4.2.1 Methodik	56
4.2.2 Ergebnisse	56
4.3 H_2O -Gehalt: IR-Spektroskopie und Ergebnisse	59
4.3.1 IR-Spektroskopie	59
4.3.2 Ergebnisse	60
5 Ergebnisse und Diskussion der Experimente zur diffusiven Kristallauf-	
 lösung	67
5.1 Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze	67
5.2 Magnetitauflösung in NCS-Schmelze	82
5.3 Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze	94
5.4 Diskussion	111
6 Ergebnisse und Diskussion der Experimente zur konvektiven Kristallauf-	
 lösung	119
6.1 Experimente mit <i>ex situ</i> - Beobachtung	120
6.2 Experimente mit <i>in situ</i> - Beobachtung	121
6.2.1 Viskosität	140
6.3 Diskussion	145
7 Gesamtbetrachtung und Ausblick	157
Literaturverzeichnis	161
Anhang	170

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Magmenkammern sind mehrphasige, heterogene Systeme. Temperaturgradienten zwischen Boden und Dach der Kammer, sowie die Injektion neuer Magmen oder die Freisetzung von Magmen bei Eruptionen führen zu komplexen Strömungsverläufen in Magmenkammern. Dynamische Veränderungen im System bewirken Ungleichgewichtsbedingungen, die zur Kristallauflösung oder -neubildung führen können. Die Beispiele für derartige Prozesse sind vielfältig. Im Fall des Fish Canyon geht man davon aus, dass der Durchfluss eines heißen Gases zu einer Temperaturerhöhung in der Kammer um 70°C geführt hat, die wiederum die Auflösung von Mineralphasen initiiert hat (BACHMANN & BERGANTZ (2003)). Die Mischung von basaltischen Andesitmagmen mit Rhyolith-Magmen soll nach Ansicht von TOMIYA & TAKAHASHI (2005) Mineralauflösung und -rekristallisation im Falle des Usu Vulkans in Japan ausgelöst haben. Dieses kann an Hand von Zonierungen und Texturen von Phenokristen nachvollzogen werden. Die Mischung von Andesit- und Rhyodazitmagmen und damit verbundene Änderungen der Mineralphasen sind auch im Fall des Unzenvulkans in Japan (NAKADA & MOTOMURA (1999)) und des San Pedro Vulkans in Chile (COSTA & SINGER (2002)) gut dokumentiert. Die hier skizzierten Beispiele beziehen sich direkt auf andesitische Systeme. Da diese Arbeit jedoch auf das Verständnis der fundamentalen Prozesse ausgerichtet ist, hat sie auch Implikationen für Magmenkammern tholeiit-basaltischer Systeme, etwa an mittelozeanischen Rückensystemen, für typische Layered Intrusions (z.B. Skaergaard-Intrusion, Grönland), für „Hot-Spot“-Vulkankomplexe (z.B. Island) oder für „Large Igneous Provinces“ (z.B. Columbia River

Flutbasalte). Dadurch, dass die Untersuchungen in naturnahen Systemen durchgeführt wurden, ist eine Übertragbarkeit auf solche Systeme möglich. Während die Phasengleichgewichte in solchen Systemen mittlerweile dank umfassender experimenteller Untersuchungen relativ gut verstanden sind (zumindest bei einfachen Randbedingungen), weiß man von den Details der dynamischen und kinetischen Prozesse in solchen Magmenkammern überraschend wenig. Die tertiäre Skaergaard-Intrusion auf Grönland gilt als die vielleicht am besten untersuchte Layered Intrusion weltweit. Über Zehntausende von Jahren gab es hier eine große, mehr oder weniger geschlossene, ca. 3-4 km hohe Magmenkammer, die bei der Kristallisation zu spektakulärem Lagenbau führte (MCBIRNEY (1996)). Dank verschiedener experimenteller Untersuchungen in einem identischem System (Ausgangszusammensetzung der Intrusion), kann man hier die Phasenbeziehungen gut quantifizieren, und zwar sowohl im „trockenen“ System (TOPLIS & CAROLL (1996); LATTARD & PARTZSCH (2001)) als auch im wasserhaltigen System (BOTCHARNIKOV ET AL. (2008)). Sehr dürftig demgegenüber ist unser Wissen über die dynamischen und kinetischen Prozesse in der Magmenkammer selbst. So ist bis heute nicht geklärt wie das Zusammenwirken verschiedenener Prozesse und Reaktionen in der Magmenkammer zu dem ausgeprägten Lagenbau geführt hat (NASLUND & MCBIRNEY (1996)). Es gilt als gesichert, dass die Magmenkammer chemisch zoniert war (MCBIRNEY (1996)). Daher ist davon auszugehen, dass Kristalle, die im oberen Bereich der Kammer kristallisierten, während ihres Absenkpfades ins Ungleichgewicht mit der Schmelze gerieten, was zu Reaktionen mit der Schmelze und zu diffusiven Transportvorgängen in den Kristallen geführt haben sollte. Dass derartige Prozesse abgelaufen sind, dokumentieren Tausende von cm- bis dm-großen in den Lagenbau der unteren Serien eingeschichteten Fragmenten, die in der oberen Randserie kristallisierten und dann über 1 bis 2 km Magmensäule nach unten verfrachtet wurden (IRVINE ET AL. (1998)). Diese Arbeit will einen Beitrag dazu leisten solche Prozesse besser zu verstehen, und soll auch erstmals ermöglichen die Zeitskalen für derartige Magmenkammerprozesse zu quantifizieren. Ein weiteres Anwendungsgebiet betrifft jene tholeiitischen Magmenkammern unter den ozeanischen Rückensystemen, in denen die ozeanische Kruste generiert wird und die 2/3 der Erdoberfläche ausmacht. Hier werden primitive „MORB“-Schmelzen in vulkanische Oberkruste und gabbroide Unterkruste differenziert, ein Vorgang der bis heute wenig verstanden ist, was zahlrei-

che Veröffentlichungen und kontroverse Diskussionen zu diesem Thema dokumentieren. Nicht weniger als drei Endglieder-Modelle zum Mechanismus der Differentiation existieren: Abfließen eines Kristall-Schmelz-Gemisches vom Top der Magmenkammer über einige km in die tieferen Regionen („Gabbro-Glacier-Model“ (HENSTOCK ET AL. (1993)), die „Aufwärts“-Perkolation eines Kristall-Schmelz-Gemisches aus der Tiefe (YAOUANCO & MACLEOD (2000)), oder die Differenzierung innerhalb kleinräumiger Sills an der Basis der Kruste („Sheeted-Sill-Model“ (KELEMEN ET AL. (1997))). Die Anwendung der gewonnenen experimentellen Daten auf solche natürlichen Gabbros aus rezenten Ozeanen (z.B. IODP-Bohrung 1256D am ostpazifischen Rücken, wo erstmalig der Übergang zwischen vulkanischer Ober- und plutonischer Unterkruste erbohrt wurde) oder auf Ophiolithe können zukünftig helfen die verschiedenen Magmenkammermodelle zu testen, um so neue Einblicke über die mechanistischen Vorgänge zur Differentiation in den Magmenkammern an mittelozeanischen Rücken zu gewinnen. Der Stoffaustausch zwischen festen Phasen (Kristalle, Gesteinsbruchstücke, Gesteinswände) und Schmelzen ist ein fundamentaler Prozess bei der Entwicklung / Differenzierung von Magmen. Insbesondere in dynamischen Systemen (absinkende Kristalle, Schmelzströme entlang Gesteinswänden) sind derartige Vorgänge sehr komplex und bisher schlecht verstanden. Für Modellierungen fehlen durchgängig essentielle Daten über die Kinetik der Kristallauflösung und -neubildung in dynamischen Systemen. Auch in der Glasherstellung spielen Kristallauflösungsprozesse eine große Rolle. So ist z.B. die Auflösungskinetik mineralischer Rohstoffe, die als Auskleidung für die Glasschmelzwannen verwendet werden von großem Interesse. Außerdem sollen Glasfehler durch enthaltene Kristallrelikte vermieden werden. In dieser Arbeit wurden experimentelle Untersuchungen zur Auflösung von Kristallen in silikatischen Schmelzen unter magmatischen Bedingungen durchgeführt (Temperaturbereich 1000 - 1500°C, Druckbereich 1 - 5000 bar). Die folgenden Experimente wurden durchgeführt, um Kenngrößen für die Prozesse zu bestimmen und theoretische Modelle zu testen: (1) Absinkversuche mit Kristallen bei 1 atm in großvolumigen Schmelzkörpern, so dass Falllängen von mehreren Zentimetern bei Kristallkörper bis zu 2 mm Größe erreicht werden konnten. Zum einen wurden Versuche mit *ex situ* - Beobachtung durchgeführt und zum anderen Versuche mit *in situ* - Beobachtung. Dafür wurde eine Modellschmelze herangezogen, um Absinkgeschwindigkeit

und Auflösungsrate über Videoaufnahmen zu bestimmen. Die Versuche dienten insbesondere auch dazu taumelnde Bewegungen der absinkenden Kugel zu erkennen, was an Hand von abgeschreckten Proben kaum möglich ist. (2) Konventionelle diffusive Kristallauflösungsexperimente zur Bestimmung von Kenngrößen, die für die Modellierung der dynamischen Versuche benötigt wurden (i.b. Oberflächenkonzentrationen in der Schmelze) und Diffusionskoeffizienten für die Komponenten aus den Kristallen. Die Basisschmelze für die Versuche zur diffusiven Kristallauflösung war ein Haplobasalt, da für diesen bereits aus vorangegangenen Arbeiten Daten zur Viskosität und Kationendiffusion vorliegen. Auf Grund von experimentellen Problemen bei der Verwendung der Haplobasaltschmelze wurden bei den *in situ* - Versuchen einfache Natriumsilikat- oder Kalknatronsilikatzusammensetzungen verwendet, um niedrige Temperaturen realisieren zu können. Die Kristalle wurden entweder in Form von Kugeln oder Würfeln eingesetzt, um eine einfache Geometrie zu gewährleisten. Als sich auflösende Kristalle wurden Magnetit und Olivin verwendet, die am oder nahe dem Liquidus von den Schmelzen stabil sind. Dieses erleichtert die Anwendung der Daten auf natürliche Systeme. Mit den experimentellen Daten wurden theoretische Vorhersagen bezüglich Absinkgeschwindigkeiten und Auflösungsraten geprüft. Der Vergleich Theorie/Experiment führt zu einem besseren Verständnis der elementaren Prozesse bei der Kristallauflösung. Dieses hat Implikationen auch für andere Szenarien in magmatischen Systemen, wie z.B. der Auflösung von Gasblasen oder der Wechselwirkung zwischen Gesteinsschichten und intrudierenden Magmen. Aber auch für technische Bereiche sind die Untersuchungen von Interesse, so i.b. bei der Auflösung von Rohstoffen in Glasschmelzen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Aufbau und Eigenschaften von silikatischen Schmelzen

Um Auflösungs- und Transportprozesse in Schmelzen nachvollziehen zu können, muss ein Verständnis des grundlegenden Aufbaus von silikatischen Schmelzen und Gläsern vorliegen. Wird eine silikatische Schmelze langsam abgekühlt, so tritt bei der Schmelztemperatur T_s Kristallisation ein und es erfolgt eine deutliche, sprunghafte Volumenabnahme. Erfolgt die Abkühlung jedoch schnell, so tritt keine Kristallisation ein sondern die Schmelze erstarrt als Glas. Die Volumenabnahme erfolgt dann kontinuierlich bis zu einem Bereich um die Temperatur T_g (Glastransformationstemperatur), ab dem die Volumenkurve parallel der eines Kristalls der selben Zusammensetzung verläuft. Im Intervall zwischen T_s und T_g wird die Schmelze als unterkühlte Schmelze oder Flüssigkeit bezeichnet. Die Viskosität der Schmelze liegt im Bereich von T_g bei $10^{12} Pa \cdot s$ (dies ist eine Definition von T_g). Unterhalb von T_g wird die Schmelze als Glas bezeichnet. Abbildung 2.1 zeigt das Volumen-Temperatur-Diagramm eines Kristalls im Vergleich mit einem Glas. Die steigende Viskosität ist der Grund für den Kurvenverlauf unterhalb von T_g . Im Glas liegt kein Gleichgewichtszustand vor, allerdings verhindert die hohe Viskosität eine weitere Volumenabnahme in beobachtbarem Zeitraum.

ZACHARIASEN (1932) hat bereits eine Hypothese über die Struktur von Gläsern aufgestellt. Diese Hypothese wurde weitestgehend anerkannt und wird als Netzwerkhy-

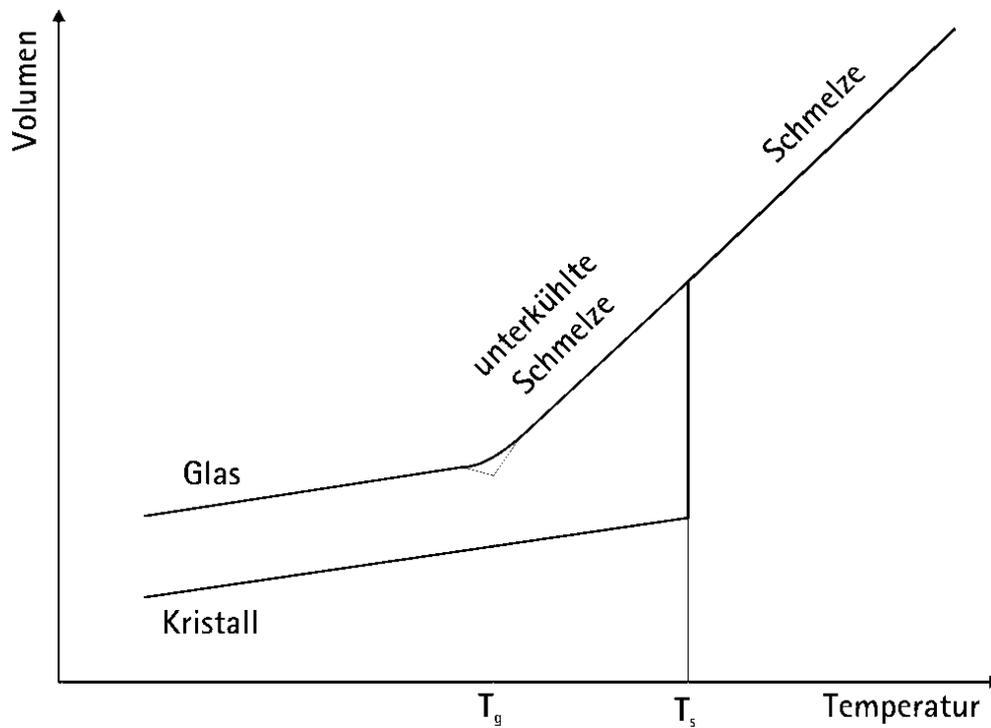


Abbildung 2.1: Das Volumen-Temperatur-Diagramm für ein Glas im Vergleich mit einem Kristall. Nachgezeichnet nach SCHOLZE (1988). T_s ist die Schmelztemperatur des Kristalls und T_g ist die sogenannte Glastransformationstemperatur.

pothese bezeichnet. Wenn angenommen wird, dass eine Flüssigkeit eine ungeordnete Struktur besitzt, so muss auch das Glas als unterkühlte Flüssigkeit eben eine solche Struktur aufweisen. Zachariasen schlussfolgerte aus den geringen Energieunterschieden zwischen einem Kristall und einem Glas gleicher Zusammensetzung, dass die grundlegenden Bausteine in beiden die gleichen sein müssen. In einem silikatischen Kristall liegen SiO_4 -Tetraeder mit einer dreidimensionalen Nah- und Fernordnung vor. Im Glas, so die Netzwerkhypothese, liegen diese als unregelmäßiges Netzwerk vor. ZACHARIASEN (1932) stellt folgende Bedingungen zur Bildung oxidischer Gläser auf:

1. Ein Sauerstoffatom ist nicht mit mehr als zwei andersartigen Atomen R verbunden.
2. Die Anzahl der R umgebenden Sauerstoffatome muss gering sein (Koordinationszahl des Kations 3-4).
3. Sauerstoffpolyeder teilen Ecken aber keine Kanten oder Flächen miteinander.

4. Für ein dreidimensionales Netzwerk müssen mindestens drei Ecken der Sauerstoffpolyeder vernetzt sein.

Somit erfüllen Oxide des Typs R_2O_3 , RO_2 und R_2O_5 die Voraussetzungen, bestätigt durch das Auftreten von Gläsern aus den Verbindungen SiO_2 , As_2O_3 , B_2O_3 , GeO_2 und P_2O_5 .

Die meisten silikatischen Gläser sind jedoch nicht nur aus einer Komponente aufgebaut sondern beinhalten oft zusätzlich Alkalien oder Erdalkalien wie z.B. die in dieser Arbeit verwendeten NS3 (Natriumtrisilikat) oder NCS (Kalknatronsilikat). Der Einfluss von Alkalioxid auf das Netzwerk kann gut am Beispiel des Na_2O aufgezeigt werden. Dazu wird ein kleiner Teil des SiO_2 -Netzwerkes betrachtet. Nach folgender Gleichung wird Na_2O hinzugefügt:



Somit wird das Netzwerk aufgebrochen und eine Trennstelle entsteht. Im Netzwerk liegen nun O^{2-} -Ionen vor, die zwei Si^{4+} -Ionen verbinden, welche als Brückensauerstoffe oder BO (bridging oxygen) bezeichnet werden. Es liegen aber auch O^{2-} -Ionen vor, die nur an ein Si^{4+} -Ion gebunden sind und somit das Netzwerk trennen. Diese O^{2-} -Ionen werden als Trennstellensauerstoffe oder auch NBO (non-bridging oxygen) bezeichnet. Komponenten wie Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO oder MgO , die das Netzwerk verändern, werden als Netzwerkwandler bezeichnet. Das Verhältnis von Trennstellensauerstoffen zu tetraedrisch koordinierten Kationen (NBO/T) liefert den Grad der Polymerisation einer silikatischen Schmelze. Die Zusammensetzung eines Glases verändert nicht nur dessen Struktur, sondern beeinflusst auch andere wichtige Eigenschaften wie die Schmelztemperatur des Glases und die Viskosität der entstandenen Glasschmelze.

2.1.1 Viskosität

Die Viskosität beschreibt das Fließverhalten von Gläsern. Allgemein ist sie der Proportionalitätsfaktor zwischen der Schubspannung τ und der dadurch verursachten Schub-

geschwindigkeit $d\gamma/dt$:

$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2.1)$$

Die SI-Einheit der Viskosität η ist $Pa \cdot s$. Die Viskosität ist stark temperaturabhängig. Bei Raumtemperatur liegt sie bei Gläsern bei 10^{18} während sie bei den höchsten technisch realisierbaren Temperaturen auf bis zu $10 Pa \cdot s$ und tiefer sinken kann. (NÖLLE (1997))

Die sogenannte Glastransformationstemperatur T_g wird an Hand der Viskosität für jede Glaszusammensetzung festgelegt. Sie ist definiert als die Temperatur, bei der die Schmelze eine Viskosität von $10^{12} Pa \cdot s$ aufweist. Dies ist eine Definition der Viskosität, es existieren weitere Definitionen, die z.B. bei NÖLLE (1997) angegeben sind. Für diese Arbeit spielt die Viskosität der Schmelzen eine wichtige Rolle, da die Kristallauflösungsexperimente unter konvektiven Bedingungen technisch nur in einem bestimmten Viskositätsbereich realisierbar sind. Ist die Viskosität zu hoch, würde der Kristall nicht in beobachtbarer Zeit absinken und sich auflösen. Ist die Viskosität zu gering, würde der Kristall zu schnell durch die Schmelzsäule fallen und die Auflösung wäre dabei nur sehr gering.

In der Literatur werden verschiedene Modellvorstellungen zur Viskosität von Gläsern und silikatischen Schmelzen beschrieben.

Die einfachste Betrachtung der Beziehung zwischen Viskosität und Temperatur ist die Arrhenius-Beziehung:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{E_a}{R \cdot T}, \quad (2.2)$$

wobei η die Viskosität, η_0 eine Materialkonstante, E_a die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante und T die Temperatur ist. Die Viskosität ist somit umgekehrt proportional zur Temperatur. Dieser Zusammenhang gilt jedoch nur oberhalb von T_g .

ADAM & GIBBS (1965) erklärten die Relaxationserscheinungen von Glasschmelzen dadurch, dass der Stofftransport durch kooperative Umlagerungen in mikroskopisch auflösbaren Teilen seiner Struktur erfolgt und mit der Anzahl zugänglicher Konfigurationen variiert. Mittels eines statistischen, mechanischen Modells berechneten

ADAM & GIBBS (1965) die Wahrscheinlichkeit für eine kooperative Umlagerung:

$$w(T) = A \cdot \exp \frac{-B_e}{T \cdot S^{conf}}, \quad (2.3)$$

wobei A der präexponentielle Term, B_e eine Konstante proportional zur Gibbs'schen freien Energie und S^{conf} die konfigurationelle Entropie ist. Da die strukturelle Relaxationszeit umgekehrt proportional zur durchschnittlichen Wahrscheinlichkeit einer strukturellen Umlagerung ist, ergibt sich:

$$\tau = A_\tau \cdot \exp \frac{-B_e}{T \cdot S^{conf}}. \quad (2.4)$$

Schlussendlich ist laut ADAM & GIBBS (1965) die Viskosität proportional zur strukturellen Relaxationszeit. Somit ist

$$\eta = A_e \cdot \exp \frac{-B_e}{T \cdot S^{conf}}, \quad (2.5)$$

wobei A_e der präexponentielle Faktor ist. Es konnte u.a. von RICHET ET AL. (1986) gezeigt werden, dass unter der Voraussetzung, dass die konfigurationelle Wärmekapazität bekannt ist, aus der Gleichung 2.5 nicht nur A_e und B_e sondern auch S^{conf} bestimmt werden kann. Die so bestimmten Werte für S^{conf} stimmen sehr gut mit calorimetrisch bestimmten Werten überein.

Ein weiteres Modell zur Berechnung der Viskosität haben Vogel, Fulcher und Tamman entwickelt. Mit diesem empirischen Dreiparametermodell kann die Viskosität für silikatische Schmelzen oberhalb von T_g berechnet werden (VOGEL (1921), FULCHER (1925) und TAMMANN & HESSE (1926)). Mittels der Formel:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{B}{T - T_0} \quad (2.6)$$

mit η = Viskosität, T = Temperatur und B , T_0 , η_0 = Konstanten, kann an Hand von drei Messpunkten die Viskosität des gesamten Bereiches, der Arrheniusverhalten (η proportional $1/T$) aufweist, interpoliert werden. Üblicherweise wird diese Gleichung in der logarithmierten Form dargestellt:

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (2.7)$$

mit den Konstanten A , B und T_0 .

Die Viskosität ist abhängig von der Zusammensetzung der Schmelze. Abbildung 2.2 zeigt beispielsweise die Viskositäten von reiner SiO_2 - und NS3-Schmelze im Vergleich. Beide Schmelzen weisen einen unterschiedlichen Kurvenverlauf auf. Die Viskositätskurve der reinen SiO_2 - Schmelze weist Arrhenius-Verhalten auf, das heißt, die Kurve verläuft linear. Die Viskositätskurve der NS3 - Schmelze weicht bei Temperaturen unter 750 °C eine Abweichung vom Arrhenius-Verhalten auf. Die Ursache ist der hohe Polymerisationsgrad der reinen SiO_2 - Schmelze im Vergleich zur NS3-Schmelze.

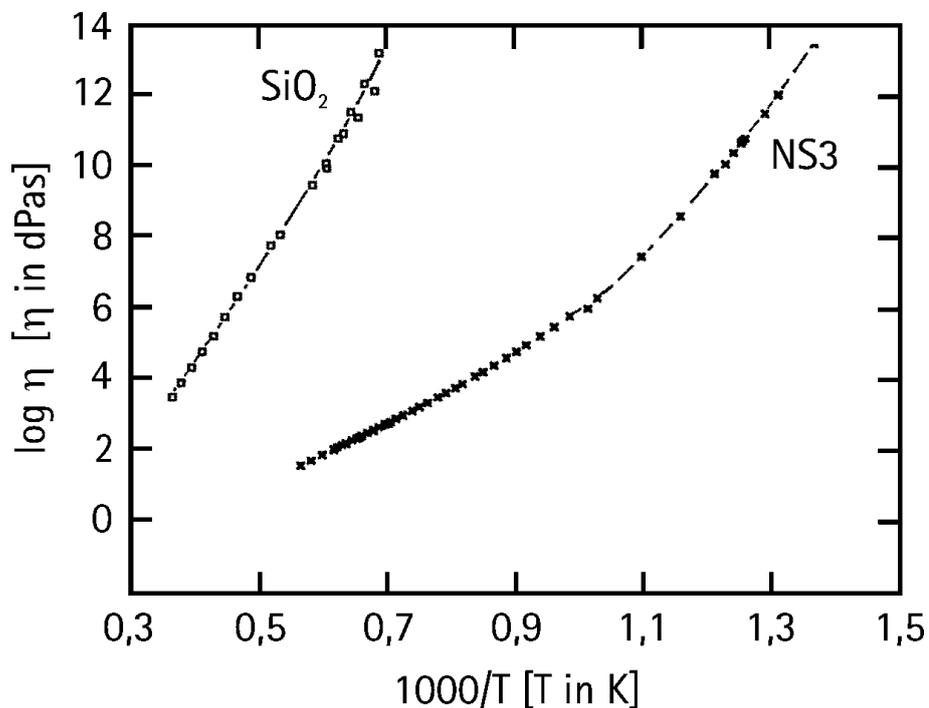


Abbildung 2.2: Viskositäten von reiner SiO_2 - und NS3-Schmelze im Vergleich. Die Daten für SiO_2 stammen von URBAIN ET AL. (1982) und HETHERINGTON ET AL. (1964). Die Daten für NS3 stammen von BOCKRIS ET AL. (1956), FONTANA & PLUMMER (1979) und POOLE (1948).

2.2 Diffusion

Nach ONSAGER (1945) ist Diffusion allgemein gefasst eine relative Bewegung zwischen den verschiedenen Bestandteilen einer Flüssigkeit. Nach ZHANG & CHERNIK (2010) ist Diffusion eine thermisch aktivierte, zufällige Bewegung von Partikeln

(Ionen und Moleküle) im atomaren Maßstab in Mineralen, Gläsern, Schmelzen und Gasen. Diese zufällige Bewegung verursacht einen Massenstrom sollte die Konzentration, genauer das chemische Potential, innerhalb des Mediums an verschiedenen Orten unterschiedlich sein. In Mineralen ist der diffusive Transport der einzig mögliche Weg um Komponenten von einer Stelle zu einer anderen zu bewegen. Diese Arbeit beschäftigt sich mit der Kristallauflösung und dem Stofftransport in Schmelzen. Dieser kann in Form von Diffusion oder konvektivem Fließen geschehen. Jedoch spielt in dieser Arbeit selbst bei der Konvektion die Diffusion eine entscheidende Rolle, nämlich in der Grenzschicht um den sich auflösenden Kristall. Die Diffusion in Schmelzen ist um Größenordnungen schneller als in einem Kristall, bedingt durch die verschiedenen Aggregatzustände. Daher wird im Weiteren das Hauptaugenmerk auf die Diffusion in Schmelzen gelegt.

Es lassen sich verschiedene Arten und Unterarten von Diffusion unterscheiden. Diese sind z.B. bei ZHANG & CHERNIAK (2010) genauer erläutert. Es wird zwischen Selbstdiffusion, Tracerdiffusion, chemischer Diffusion, Interdiffusion, Multikomponentendiffusion und effektiv binärer Diffusion unterschieden.

Soll der physikalische Prozess der Diffusion im Sinne der Bewegung von Partikeln beschrieben werden, müssen Tracer- oder Selbstdiffusionskoeffizienten herangezogen werden. Zur Beschreibung eines chemischen Diffusionsprozesses einschließlich einem Massentransport, der zur Änderung der Zusammensetzung führt, werden chemische Diffusionskoeffizienten benötigt (CHAKRABORTY (1995)). Beim Umgang mit chemischen Diffusionskoeffizienten ist zu beachten, dass es sich um eine phänomenologische Betrachtung handelt. Es werden in dieser speziellen Betrachtung nicht die Ladungsaustausche und Bewegungen der einzelnen beteiligten Ionen oder Atome sondern die Oxide der beteiligten Ionen als hypothetische Komponenten betrachtet. Die Benutzung von Oxiden bei der Beschreibung der Diffusion sagt nicht aus, dass die Komponenten in eben dieser Form in den Schmelzen vorliegen. Der Vorteil dieser Betrachtungsweise ist, dass es möglich ist den Massentransport zu berechnen ohne die tatsächlichen Transportmechanismen zu kennen. Der Nachteil ist, dass die errechneten Diffusionsraten keine Aussage über den Diffusionsmechanismus ermöglichen.

Bei der Tracerdiffusion wird eine z.B. radioaktive Markersubstanz (Tracer) in kleiner Menge (nach CHAKRABORTY (1995) definitionsgemäß $c < 1$ Gew-%) in das Sys-

tem eingebracht und deren Verteilung durch Diffusion gemessen. Chemische Diffusion ist durch einen Gradienten im chemischen Potential der Haupt- und Nebenkomponenten des Systems gekennzeichnet. Als Unterarten lassen sich Spurenelementdiffusion, binäre oder Interdiffusion, Multikomponentendiffusion und effektive binäre Diffusion festlegen. Binäre oder auch Interdiffusion ist der gekoppelte Austausch von Komponenten innerhalb eines Zweistoffsystems wie z.B. der Austausch von Mg und Fe in Olivin ($(Mg, Fe)_2SiO_4$). Sind mehr als drei Komponenten am diffusiven Transport beteiligt, wird von Multikomponentendiffusion gesprochen. Da natürliche Schmelzen meist komplexe Multikomponentensysteme darstellen, werden Vereinfachungen nötig um die Diffusion in solchen Systemen beschreiben zu können. So wird z.B. der Begriff der effektiv binären Diffusion eingeführt. Dabei wird die Diffusion einer Komponente in einem Multikomponentensystem so behandelt als wäre sie nur durch den eigenen Konzentrationsgradienten verursacht, alle anderen im System vorhandenen Komponenten werden als eine Komponente betrachtet. Diese Vereinfachung funktioniert nach ZHANG & CHERNIAK (2010) nur gut, wenn der Konzentrationsgradient der betrachteten Komponente groß ist. Wenn sich ein Diffusionsprozess mittels effektiv binärer Diffusion beschreiben lässt, heißt das nicht zwangsläufig, dass das sogenannte „diffusive coupling“ vernachlässigbar ist. Unter „diffusive coupling“ ist zu verstehen, dass die Diffusivität einer Komponente an die einer oder mehrerer anderen gebunden ist. Wenn sich ein Ion z.B. viel schneller oder langsamer als die es umgebenden Ionen bewegt, so entsteht ein lokales Ladungsungleichgewicht. Um dieses Ladungsungleichgewicht zu vermeiden, muss eine Kopplung mit mindestens einem Ion erfolgen. Die sogenannte „Uphill-“ oder „Bergauf“-Diffusion kann erfolgen wenn eine diffusive Kopplung einzelner Komponenten vorliegt. Dabei erfolgt eine Diffusion von Komponenten entgegen ihren eigenen Konzentrationsgradienten.

Zur mathematischen Beschreibung von Diffusion werden die von Adolf Fick (1829 - 1901) eingeführten, sogenannten Fick'schen Gesetze verwendet. Das erste Fick'sche Gesetz verbindet den Massenfluß J mit dem Konzentrationsgradienten ∇C durch den Diffusionskoeffizienten D .

$$J = -D \cdot \nabla C \quad (2.8)$$

Wird nur eine Richtung, nämlich die in der der Gradient am stärksten ausgebildet ist, betrachtet, ändert sich die Formel zu:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx} \quad (2.9)$$

Mit J in $\text{mol}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$, D in m^2/s , C in mol/m^3 und x dem Ort in m .

Nachdem das erste Fick'sche Gesetz den Massenfluß mit dem Konzentrationsgradienten verbindet, wird im zweiten Fick'schen Gesetz die Verbindung zur Zeit t in s hergestellt. Es ist wichtig den zeitlichen Verlauf der Diffusion beschreiben zu können. Im eindimensionalen Fall und für $D = \text{konstant}$, ergibt sich dafür folgende Gleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.10)$$

Die Lösung der Differentialgleichung 2.10 ist komplex, u.a. CRANK (1980) und WATSON (1994) haben sich der Problematik gewidmet. Für spezielle Randbedingungen kann eine vereinfachte Lösung verwendet werden. Es ist definiert, dass die Diffusionslänge x proportional der Quadratwurzel der Diffusionsdauer t ist:

$$x \sim \sqrt{D \cdot t} \quad (2.11)$$

Laut CHAKRABORTY (1995) zeigen diverse Beobachtungen, dass der viskose Fluß von Komponenten in vielen Schmelzen als gute Näherung zu den Transportraten von Netzwerkbildnern (wie Silizium oder Sauerstoff) betrachtet werden kann. Die Ursache ist, dass der größte Teil der Energiebarriere für das viskose Fließen aus dem Transport dieser Komponenten herrührt. Laut CHAKRABORTY (1995) gilt:

1. Die Diffusionsgeschwindigkeiten von Netzwerkbildnern sind immer geringer als die von Netzwerkwandlern (meist um Größenordnungen wobei Sauerstoff eine Ausnahme darstellt, da es auch schnell über H_2O - und CO_2 -Moleküle transportiert werden kann).
2. Änderungen der Konfiguration in Schmelzen sind am einfachsten durch den Übergang eines nichtbrückenbildenden Sauerstoffs (NBO) zu einem brückenbildenden Sauerstoff (BO) und umgekehrt zu erzielen.

3. Bildung und Aufbrechen einer Si-O Bindung ist einer der energetisch aufwändigsten Prozesse in silikatischen Schmelzen.
4. Das Hinzufügen von sehr kleinen Mengen bestimmter Komponenten (am auffälligsten Wasser (WATSON (1994)) oder auch Bor (CHAKRABORTY ET AL. (1993)) verändern die Geschwindigkeiten des viskosen Fließens und der Diffusion dramatisch in hochpolymerisierten Systemen. In depolymerisierten Systemen ist dieser Einfluss geringer.

Angenommen die Diffusion und auch das viskose Fließen werden durch thermisch aktivierte Sprünge bestimmt, so kann das Model von Eyring benutzt werden um die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten für eine Schmelze mit definierter Viskosität vorherzusagen.

Die Eyring- Beziehung lautet:

$$D = \frac{k \cdot T}{\eta \cdot \lambda} \quad (2.12)$$

mit D = Diffusionskoeffizient, k = Boltzmann-Konstante, T = Temperatur, η = Viskosität und λ = Sprungweite, die mit $0,3 \text{ nm}$ und damit dem Abstand zwischen zwei sich berührenden Sauerstoffatomen angenähert werden kann. Dieses Modell liefert in vielen Fällen gute Näherungen, wie z.B. bei BEHRENS & HAHN (2009) oder BEHRENS & STELLING (2011). Allerdings ist das Modell bei hohen Viskositäten ($> 10^8 \text{ Pas}$) nicht mehr anwendbar.

2.2.1 Mobilitäten von Ionen in der Schmelze

Die Mobilität ist definiert als die Geschwindigkeit, die ein Atom oder Ion in einem bestimmten Medium erreicht wenn eine konstante Kraft auf es einwirkt. Es wird angenommen (CHAKRABORTY (1995)), dass die Mobilität eines Ions oder Atoms unabhängig von einem vorliegenden Konzentrationsgradienten (chemisches Potential) immer gleich bleibt.

Laut CHAKRABORTY (1995) ist es eine gute erste Näherung, dass die Diffusion schneller wird, je kleiner der Ionenradius und, noch wichtiger, die Ladung des Ions werden. Es gibt jedoch viele Ausnahmen.

WINCHELL & NORMAN (1969) konnten zeigen, dass eine positive lineare Korrelation zwischen Ea und D_0 als Parameter einer Arrheniusbeziehung besteht:

$$D = D_0 \cdot \exp \frac{-Ea}{R \cdot T} \quad (2.13)$$

mit D = Diffusionskoeffizient, D_0 = Konstante, Ea = Aktivierungsenergie, R = allgemeine Gaskonstante und T = Temperatur. Diese Beziehung ist eine rein empirische Gleichung und hat sich oft als eine gute Möglichkeit der Näherung für die Temperaturabhängigkeit der Diffusion für spezifische Systeme innerhalb der Silikate erwiesen.

Generell wird als grobe Näherung angenommen, dass die Faktoren, die die Viskosität der Schmelze erhöhen, die Diffusivität der meisten Komponenten reduzieren. Die Diffusion wird also schneller je niedriger der SiO_2 -Gehalt, je höher der Alkali-engehalt und je höher die Temperatur der Schmelze sind. Wichtig ist, dass in silikatischen Schmelzen im Vergleich zu anderen Medien, in denen Diffusion stattfindet, die Abhängigkeit der Diffusivität von der Zusammensetzung der Schmelze mit sinkender Temperatur nicht zwangsläufig zunimmt.

Neben der Unterscheidung zwischen polymerisierten und depolymerisierten Schmelzen, lassen sich auch die Ionen, die in der Schmelze durch Diffusion bewegt werden, auf Grund ihres Verhaltens während der Diffusion in vier Gruppen unterteilen:

1. Alkali-Ionen (z.B. Na^+ , K^+)
2. Netzwerkwandler, die keine Alkali-Ionen sind, meist zweifach positive Ionen (z.B. Mg^{2+} , Ca^{2+})
3. Kationen, die als Netzwerkbildner fungieren (Si^{4+} , Al^{3+}) oder andere Kationen in geringerer Konzentration (Ti , B , P)
4. Sauerstoff und andere Anionen

Alkali-Ionen besitzen nach CHAKRABORTY (1995) das einfachste Diffusionsverhalten der oben genannten Ionen. Die Vermutung, dass bei der Bestimmung der Diffusionsrate die positive Ladung des Ions eine größere Rolle spielt als der Ionenradius, wird dadurch bestätigt. Die Diffusion von Alkali-Ionen mit kleinem Ionenradius ist

schneller als die aller anderen, nicht volatilen Komponenten. Ihre einfach positive Ladung ist der Grund dafür. Eine Abhängigkeit der Diffusion von Alkali-Ionen von der Schmelzzusammensetzung ist nahe zu nicht vorhanden.

In niedrig viskosen Schmelzen ($<10^5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) und bei hohen Temperaturen ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Netzwerkwandlern untereinander vergleichbar und sie nimmt mit einer Zunahme des Siliziumgehaltes ab. Für mafische Schmelzen ist eine typische Diffusivität $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ bei 1300°C . In niedrig-temperierten, hochviskosen Schmelzen ($>10^7 \text{ Pa} \cdot \text{s}$) ist die Diffusionsgeschwindigkeit von Netzwerkwandlern ebenfalls untereinander vergleichbar, jedoch bleibt sie bei steigendem Siliziumgehalt gleich oder nimmt geringfügig zu. Dieses Verhalten ist ähnlich dem von Alkali-Ionen. Dieses Verhalten ist nach CHAKRABORTY (1995) für granitische Schmelzen zu erwarten.

Die Geschwindigkeit der Diffusion von Netzwerkbildnern ist unter allen Bedingungen die geringste und hängt stark von der Viskosität ab. Generell ist das Diffusionsverhalten von Netzwerkbildnern sehr komplex und hängt von vielen Faktoren ab. Zum Beispiel hat bereits eine sehr geringe Menge von Volatilen einen großen Einfluss auf die Diffusivität von Netzwerkbildnern. Die Siliziumdiffusion beeinflusst beispielsweise das Vorhandensein anderer Netzwerkbildner.

2.3 Kristallauflösungsprozesse

Mit der Kinetik der Kristallauflösung und -neubildung beschäftigen sich Geowissenschaftlern und Materialwissenschaftler seit Jahrzehnten. Diese Vorgänge sind nicht nur von Bedeutung wenn es um das allgemeine Verständnis von magmatischen Prozessen geht, sondern sind auch von technischer Relevanz, wie z.B. bei der Glasherstellung und -modifikation. Die theoretischen Grundlagen des Kristallwachstums wurden u.a. von KIRKPATRICK (1975), DOWTY (1980) und KIRKPATRICK (1981) in Übersichtsartikeln dargelegt. Viele der Aspekte sind auch auf die Mechanismen der Kristallauflösung übertragbar. Experimentelle Untersuchungen zur Kristallauflösung sind vielfältig, aber bisher erfolgten sie durchweg unter statischen Bedingungen. Über konvektive Kristallauflösung in Silikatschmelzen gibt es bisher keine systematischen Untersuchungen.

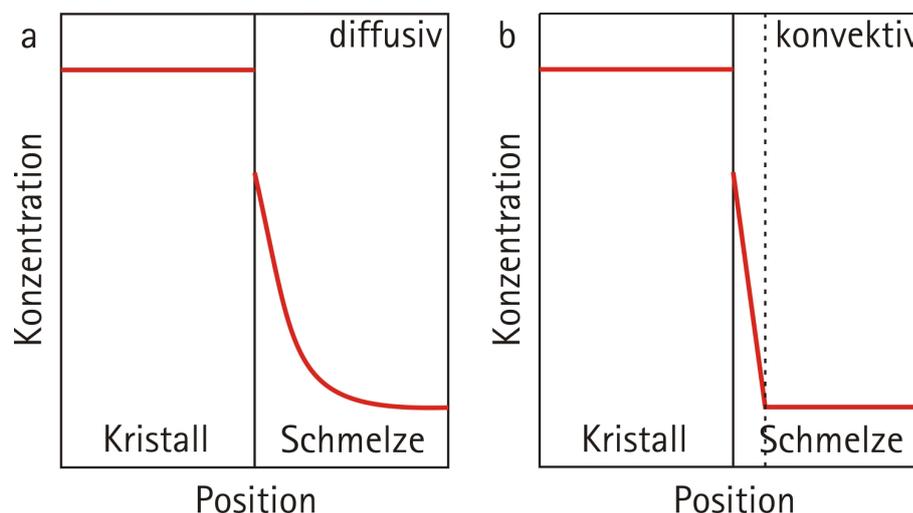


Abbildung 2.3: Der Unterschied in den Konzentrationsprofilen zwischen Kristall und Schmelze bei diffusiver und konvektiver Kristallauflösung. Die gestrichelte Linie zeigt die Dicke der Grenzschicht in der sich ein stationäres Diffusionsprofil entwickeln kann wenn der der Transport der entsprechenden Komponente innerhalb des Kristalls schnell im Vergleich zur Diffusion in die angrenzende Schmelze hinein ist.

2.3.1 Diffusive Kristallauflösung

Bei den in der Literatur beschriebenen Experimenten handelt sich hauptsächlich um solche, die unter statischen Bedingungen stattfanden, um Diffusionskoeffizienten für bestimmte Elemente in der Schmelze abzuleiten oder auch die Löslichkeit der Elemente im Gleichgewicht Schmelze/Kristall zu bestimmen. So wurden für viele Systeme wichtige Daten ermittelt wie z.B. für die Auflösung von: Zirkon in Granit (HARRISON & WATSON (1983); BAKER ET AL. (2002)); Apatit in Granit (HARRISON & WATSON (1984)); Monazit in Granit (RAPP & WATSON (1986)); Cassiterit in Granit (BHALLA ET AL. (2005); LINNEN ET AL. (1995)); Olivin, Diopsid, Quarz in Andesitschmelze (ZHANG ET AL. (1989)); Diopsid, Enstatit, Forsterit und Quarz in Forsterit-Diopsid-SiO₂ Schmelzen (KUO & KIRKPATRICK (1985)); Olivin in verschiedenen Schmelzen, sowie Plagioklas und Quarz in Basaltschmelzen (DONALDSON (1985), DONALDSON (1990)); Olivin, Orthopyroxen, Klinopyroxen, Spinell und Granat in Alkalibasalt (BREARLEY & SCARFE (1986)). ZHANG ET AL. (1989) arbeiteten den Unterschied zwischen diffusiver und konvektiver Kristallauflösung unter Verwendung von experimentellen Daten heraus, die von EDWARDS & RUSSELL (1996) zusammengestellt wurden. Die Autoren nutzen diese Daten, um Ansätze für

die Vorhersage von Auflösungsraten zu erstellen. Basierend auf Quarzauflösungsexperimenten in $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ Schmelzen entwickelte LIANG (1999) eine Theorie für die Auflösungs- und Diffusionskinetik in Multikomponentensystemen. Diese Theorie wurde von LIANG (2000) weiter entwickelt, um den Einfluss von Mischungen im festen Zustand zu berücksichtigen. Die Bedeutung der Grenzflächenprozesse wurde von Shaw (SHAW (2000), SHAW (2004), SHAW (2006)) für die Auflösungskinetik von Quarz in verschiedenen Schmelzen herausgearbeitet. Der Einfluss von Grenzflächenkinetik und Diffusion wurde von Acosta-Vigil et al. (ACOSTA-VIGIL ET AL. (2002a), ACOSTA-VIGIL ET AL. (2002b)) für verschiedene Minerale in Haplogranitschmelzen analysiert. Zum Verständnis dieser Prozesse sind des Weiteren Arbeiten von Morgan et al. (MORGAN ET AL. (2006)) über die Auflösung von Anorthosit in Pikritschmelzen von Bedeutung. Erwähnt werden sollte ebenfalls, dass das Wechselspiel von Diffusion und Grenzflächenreaktion bestimmt auch das partielle Schmelzen von Mineralen. Zu erwähnen sind hier insbesondere Untersuchungen an Plagioklasen von Tsuchiyama (TSUCHIYAMA & TAKAHSI (1983), TSUCHIYAMA (1985)) und Johannes et al. (JOHANNES ET AL. (1994)).

ZHANG ET AL. (1989) zeigt, dass die Profile der Hauptkomponenten, die die Auflösung bestimmen (Zr bei der Zirkonauflösung, P bei der Apatitauflösung, MgO bei der Olivinauflösung) oft gut durch konzentrationsunabhängige effektive binäre Diffusionskoeffizienten beschrieben werden können. Im eindimensionalen Fall lautet die Diffusionsgleichung für dieses Problem

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D \cdot \frac{\delta^2 C}{\delta x^2} - \nu \cdot \frac{\delta C}{\delta x}, \text{ für } x > 0, t > 0 \quad (2.14)$$

mit C = Konzentration in der Schmelze, D = Diffusionskoeffizient in der Schmelze, ν = Wachstumsrate der Schmelze (entspricht der Auflösungsrate des Minerals multipliziert mit dem Verhältnis Mineraleichte/Schmelzdichte). Hierbei ist die Grenzfläche bei $x = 0$ und die Schmelze bei $x > 0$. Die Randbedingungen sind angenommen als

$$C|_t = 0 = C_\infty \quad (2.15)$$

$$C|_{x=0} = C_0 \quad (2.16)$$

d.h., die Konzentration von i in der Schmelze am Kristall ändert sich zeitlich nicht. Da die Auflösungsrate ν durch Diffusion in der Schmelze bestimmt ist, wächst die aufgelöste Kristallschicht mit der Quadratwurzel der Zeit und ν kann geschrieben werden als

$$\nu = \alpha \cdot \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (2.17)$$

wobei α ein dimensionsloser Parameter ist, der sich aus der Lösung des Diffusionsproblems ergibt. Die Zunahme der Schmelzschicht L ergibt sich durch Integration der Auflösungsrate aus Gl. 2.17 zu

$$L = 2\alpha \cdot \sqrt{\frac{D}{t}} \quad (2.18)$$

Das Diffusionsproblem kann mittels einer Boltzmann Transformation gelöst werden:

$$C = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \cdot \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4 \times D \cdot t}} - \alpha\right)}{\operatorname{erfc}(-\alpha)}. \quad (2.19)$$

$$C = C_{\infty} + (C_0 - C_{\infty}) \cdot \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x-L}{\sqrt{4 \times D \cdot t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(-\frac{L}{\sqrt{4 \times D \cdot t}}\right)} \quad (2.20)$$

Die Konstante α erhält man durch die Massenbilanz an der Grenzfläche:

$$V(C^s - C_0) \approx -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_x = 0, \quad (2.21)$$

wobei C^s die Konzentration der Komponente im Kristall ist. Durch Kombination von Gl. 2.19 und 2.21 ergibt sich

$$\pi^{1/2} \cdot \alpha \cdot \exp(\alpha^2) \cdot \operatorname{erfc}(-\alpha) = \beta, \quad (2.22)$$

mit dem dimensionslosen Parameter β definiert als

$$\beta \equiv \frac{C_0 - C_{\infty}}{C^s - C_0}. \quad (2.23)$$

Mittels des nach Gl. 2.22 z.B. iterative bestimmten Wertes von α kann dann durch

Gl. 2.17 die Auflösungsrate berechnet werden. Benötigt werden hierfür die Konzentrationen des den Prozess bestimmenden Elementes im Kristall (C^S), am Kontakt in der Schmelze (C_0) und in der Ausgangsschmelze (C_∞) sowie der Diffusionskoeffizient D . In experimentellen Studien kann Gleichung 2.19 genutzt werden, um den Diffusionskoeffizienten zu ermitteln unter Berücksichtigung der sich bewegenden Grenzfläche Schmelze/Kristall.

Es ist bekannt, dass die Diffusivität von Netzwerkbildnern in silikatischen Schmelzen mit deren Viskosität korreliert (CHAKRABORTY (1995)). Um die Verbindung zwischen Diffusivität und Viskosität herzustellen, wurden zwei empirische Formeln entwickelt, das Stoke'sche Gesetz und die Eyring-Beziehung. Beide Formeln stellen eine reziproke Abhängigkeit zwischen beiden Größen her. Das Stoke'sche Gesetz wurde für molekulare Flüssigkeiten entwickelt und gilt nur für Flüssigkeiten, die aus diskreten Molekülen bestehen. Daher ist der Parameter, der die Diffusivität D mit der Viskosität η verbindet, der Radius r des Moleküls.

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \times \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (2.24)$$

Bei der Eyring-Beziehung wird angenommen, dass beim viskosen Fließen und der Diffusion der gleiche Übergangszustand durchlaufen wird. Der charakteristische Wert um die Transporteigenschaften zu verknüpfen ist darin die Sprungdistanz λ .

$$D = \frac{k \cdot T}{\lambda \cdot \eta} \quad (2.25)$$

Der Vergleich von experimentell ermittelten Diffusivitäten und Viskositätsdaten (siehe CHAKRABORTY (1995)) liefert für r Werte im Bereich von 0,02 nm und für λ Werte im Bereich von 0,3 nm. Der Wert für r hat keine praktische Bedeutung, der Wert für λ liegt jedoch nahe am Durchmesser eines SiO_4 -Tetraeders. SiO_4 -Tetraeder sind die Grundbausteine silikatischer Schmelzen. Die Eyring-Beziehung liefert eine gute Übereinstimmung mit experimentellen Werten der Diffusivität von Netzwerkbildnern mit hoher Feldstärke (d.h. mit kleinem Ionenradius und großer Ladungszahl) und Sauerstoff (in trockenen Systemen) in Korrelation mit der Viskosität silikatischer Schmelzen (MUNGALL (2002) und CHAKRABORTY (1995)).

2.3.2 Konvektive Kristallauflösung

Basierend auf Auflösungsexperimenten mit absinkenden Kochsalzkristallen in einer Wassersäule entwickelten ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) eine Theorie zur konvektiven Kristallauflösung, die im Folgenden beschrieben wird. Der Ansatz knüpft an Arbeiten von Kerr (KERR (1994b), KERR (1994a) und KERR (1995)) an. Absinkende Kristalle induzieren in ihrer Umgebung ein Strömungsfeld, das die Schmelze kontinuierlich vom Kristall entfernt. Die Konzentrationsänderung erfolgt nur in einer dünnen Schicht (Diffusionsschicht) am Kristall (kenntlich gemacht durch die gestrichelte Linie in Abbildung 2.3, rechts). Unter stationären Bedingungen (laminare Strömung der Schmelze entlang des Kristalls) ändert sich die Oberflächenkonzentration in der Schmelze am Kristall nicht und es bildet sich ein zeitunabhängiges Diffusionsprofil heraus. Die Diffusionsschicht ist dünner an der Frontseite des Kristalls als an der Rückseite, in der Praxis hat es sich jedoch bewährt, eine effektive Diffusionsschicht (δ) zu definieren (LEVICH (1962)). Dann kann die konvektive Auflösungsrate abgeschätzt werden als

$$\frac{-da}{dt} = \beta \cdot \frac{D}{\delta} \quad (2.26)$$

mit a = Kristallradius, $-da/dt$ = Auflösungsrate (da der Kristallradius abnimmt, ist da/dt negative), D = effektiver binärer Diffusionskoeffizient der prozesskontrollierenden Komponente. Gl. 2.26 gilt sowohl für diffusive als auch für konvektive Kristallauflösung. Der benötigte Diffusionskoeffizient wird am besten durch Profilmessung nach statischen Kristallauflösungsversuchen im gleichen System ermittelt. Nach Gl. 2.26 hängt die Auflösungsrate von D , β und δ ab. Der kritische Parameter bei β ist die Zusammensetzung der Schmelze am Kristall (C_0), die entweder mittels thermodynamischer Programme (z.B. MELTS, GHIORSO ET AL. (2002)) für die jeweilige Kristall-Schmelz Kombination berechnet werden kann, oder aber experimentell bestimmt werden muss. Der Parameter δ kann mittels Fluidodynamik abgeschätzt werden. Im Fall eines frei absinkenden Kristalls werden hierfür folgende dimensionslose Kenngrößen benötigt:

$$\text{Reynolds-Zahl} \quad Re = \frac{2a \cdot \rho \cdot u^S}{\eta} \quad (2.27)$$

$$\text{Peclet-Zahl} \quad Pe = \frac{2a \cdot u^S}{D} \quad (2.28)$$

$$\text{Sherwood-Zahl} \quad Sh = \frac{2a}{\delta} \quad (2.29)$$

ρ = Dichte der Schmelze, η = Viskosität der Schmelze, u^S = Absinkgeschwindigkeit (oder die Aufstiegs geschwindigkeit im Fall von Blasen). Falls $Re \leq 10^5$, so sind die drei Parameter folgendermaßen miteinander verknüpft (ZHANG & XU (2003)):

$$Sh = 1 + (1 + Pe_c)^{1/3} \cdot \left(1 + \frac{0,096Re^{1/3}}{1 + 7Re^{-2}}\right). \quad (2.30)$$

Die Reynolds-Zahlen von den in dieser Arbeit verwendeten Silikatschmelzen liegen bei einer Temperatur von 1300°C etwa bei 10^{-4} und im gesamten für die Arbeit relevanten Temperaturbereich erreichen sie nie höhere Werte als 10^{-2} . Basierend auf diesem Ansatz kann die Auflösungsrate für einen absinkenden Kristall (oder eine aufsteigende Blase) folgendermaßen berechnet werden:

1. Gegeben seien die Anfangsbedingungen C_∞ , C^S , a , Temperatur T und Druck P .
2. Für diese Bedingungen müssen D , C_0 und η aus Literaturdaten oder Modellen abgeschätzt werden. Falls keine Daten vorliegen, so müssen diese experimentell ermittelt werden.
3. Anschließend wird der Parameter β nach Gl. 2.23 berechnet.
4. Die Absinkgeschwindigkeit u^S kann für $Re < 1$ (gültig bei hoher Viskosität und kleinem Kristallradius) mit Stokes Gesetz berechnet ermittelt werden

$$u^S = \frac{2g \cdot a^2 \cdot \Delta\rho}{9\eta} \quad (2.31)$$

mit g = Gravitationskonstante, $\Delta\rho$ = Dichteunterschied Kristall-Schmelze.

Auf Grund der begrenzt breiten Tiegel und des nicht immer zentrierten Fallens des Kristalls, resultiert eine verminderte Absinkgeschwindigkeit nahe der Tiegelwandung. Es wird die sogenannte Faxenkorrektur C_F , angewandt.

Diese verändert das Gesetz von Stokes dann zu:

$$u^S = \frac{2g \cdot a^2 \cdot \Delta\rho \cdot C_F}{9\eta} \quad (2.32)$$

Wobei sich die Faxenkorrektur aus dem Radius des Tiegels r und dem Radius des Kristalls R folgendermaßen berechnet:

$$C_F = 1 - 2.104 \cdot \frac{r}{R} + 2.09 \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^3 - 0.95 \cdot \left(\frac{r}{R}\right)^5 \quad (2.33)$$

Bei der Faxenkorrektur wird angenommen, dass Kristalle mit einem Radius R in einem Tiegel mit dem Radius r absinken. Jedoch ist bei den Experimente dieser Arbeit die Strömungssituation verändert, da die Kristalle zum Teil nicht mittig im Tiegel absinken. Die Experimente dieser Arbeit können Aufschluss darüber geben, wie sinnvoll die Verwendung der Faxenkorrektur in diesem Fall ist.

Der Fall niedrig viskoser, zu Turbulenzen neigenden Flüssigkeiten ($Re \gg 1$) soll hier nicht weiter behandelt werden. Der beschriebene theoretische Ansatz wurde durch Auflösungsexperimente mit Salzkristallen (ZHANG & XU (2003)) und durch Modellierung der Auflösung von CO_2 Blasen in Seewasser (ZHANG (2005)) bestätigt. Entsprechende Experimente in Silikatsystemen, wie sie für magmatische Bedingungen relevant sind, liegen bisher nicht vor. BREWER ET AL. (2002) konnten den konvektiven Aufstieg und die Auflösung von CO_2 -Blasen in Meerwasser *in situ* beobachten.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

In diesem Kapitel werden die verwendeten Glas- bzw. Schmelzsysteme sowie die experimentellen Methoden beschrieben.

3.1 Glassynthese

Die verwendeten Gläser wurden im Labor synthetisiert. Dafür erfolgte zuerst eine Einwaage der Ausgangsstoffe in Form von Pulvern von Oxiden bzw. Karbonaten in den gewünschten Mengen, anschließend erfolgte eine Homogenisierung in der Kugelmühle. Das Pulver wurde in einem Kammerofen bei 1 atm und 1600°C für 4 Stunden in einem Platintiegel aufgeschmolzen und anschließend durch Ausgießen auf eine Messingplatte abgeschreckt. Das entstandene Glas wurde erneut zerkleinert, aufgemahlen und das Pulver zur Homogenisierung ein zweites Mal für vier Stunden bei 1600°C aufgeschmolzen. Die so produzierten Gläser wurden dann relaxationsgetempert. Dabei erfolgte für 1 h eine Lagerung bei einer Temperatur kurz unterhalb von T_g und anschließend eine Reduzierung der Temperatur mit 2°C pro min bis Raumtemperatur. Das Ergebnis war ein weitgehend spannungsfreies Glas, das zu Probenkörpern weiterverarbeitet werden konnte.

3.2 Verwendete Gläser

In dieser Arbeit werden drei verschiedene Modellgläser verwendet, Haplobasalt (42% Anorthit - 58% Diopsid ($An_{42}Di_{58}$)), Kalknatronsilikat (NCS) und Natriumsilikat

(NaS). Bei der Auswahl der Gläser wurde zum einen auf die Relevanz für natürliche Prozesse geachtet, zum anderen sollen die Gläser eine nicht zu komplizierte Zusammensetzung aufweisen. Des Weiteren sollten die Gläser transparent sein um die Kristallauflösung *in situ* beobachten zu können. Da die Systeme bereits in diversen älteren Arbeiten (z.B. SCARFE ET AL. (1983) und KOZU & KANI (1935)) untersucht wurden, sind Daten zu Viskositäten und Phasengleichgewichten bekannt und können als Grundlage für die Berechnungen herangezogen werden.

3.2.1 Haplobasalt

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurde mit der eutektischen Zusammensetzung des Systems Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) - Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) ($An_{42}-Di_{58}$) ein simples System ausgewählt, für das bereits zahlreiche Vergleichsdaten vorliegen. Die Gläser sind eisen- und alkaliefrei und werden häufig als Analog für natürliche Basalte verwendet und ermöglicht daher die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf natürliche Systeme. Vulkanische Gesteine lassen sich mit Hilfe des TAS - Diagramms (Abbildung 3.1) (Total Alkalies vs. Silica) untergliedern. Darin ist der Gesamtalkaligehalt gegen den Siliziumdioxidgehalt aufgetragen. (LE MAITRE (2002))

Das verwendete Glas wurde in vier einzelnen voneinander unabhängigen Chargen aus Oxiden im Labor synthetisiert (wie in Kapitel 3.1 beschrieben). Die Liquidustemperatur von $An_{42}Di_{58}$ beträgt 1274°C bei 1 atm (Abbildung 3.2). In der Tabelle 3.1 sind die Soll- und Ist-Zusammensetzungen der $An_{42}Di_{58}$ - Gläser angegeben. Alle vier Chargen weisen eine gut mit der Sollzusammensetzung übereinstimmende Zusammensetzung auf. Die Einzelmessungen der Zusammensetzungen sind im Anhang in der Tabelle A.3 angegeben.

Die Viskositäten oberhalb T_g sind aus der Abbildung 3.3 zu entnehmen, weitere Viskositätspunkte berechnet mit den VFT-Parametern von SCARFE ET AL. (1983) sind in Tabelle 3.4 zusammengestellt.

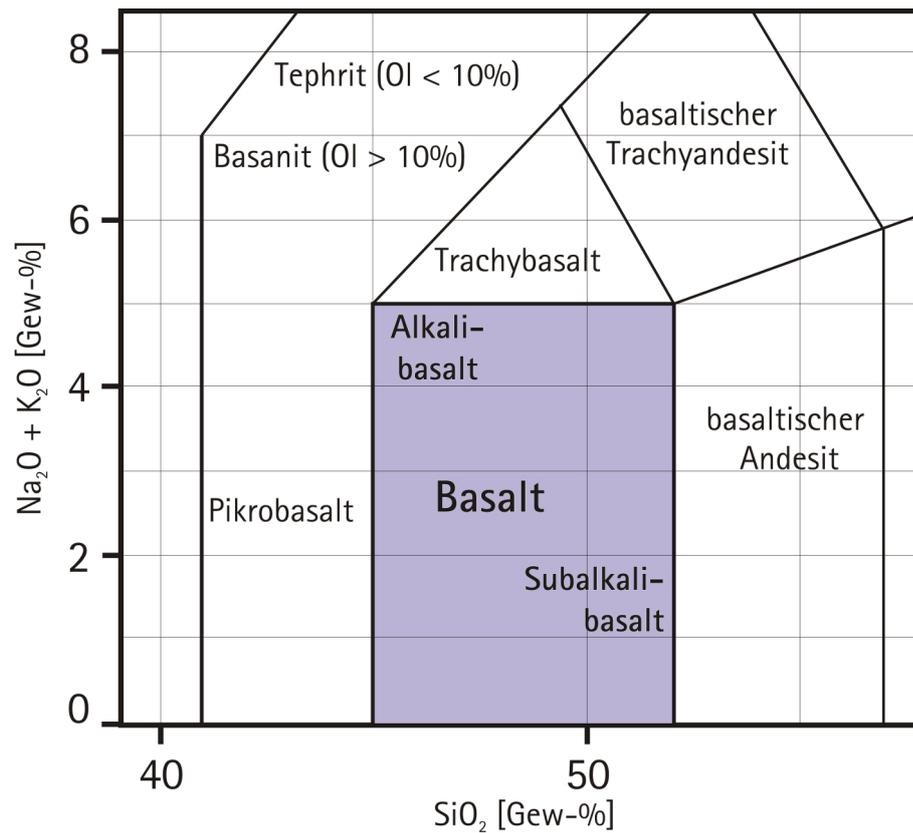


Abbildung 3.1: Die Zusammensetzung von Basalten dargestellt im TAS-Diagramm (Gesamtalkaliengehalt gegen Siliziumdioxidgehalt) nach LE MAITRE (2002).

Tabelle 3.1: Die Soll- und Ist-Zusammensetzung von Haplobasalt (Anorthit - Diopsid am Eutektikum) gemessen mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA). Angegeben sind die Werte aus 148 Einzelmessungen an 4 verschiedenen Gläschen

	$An_{42}Di_{58}$ Soll [Gew-%]	$An_{42}Di_{58}$ Ist [Gew-%]	σ
CaO	23,49	24,01	0,47
Al_2O_3	15,39	15,35	0,33
MgO	10,79	9,78	0,44
SiO_2	50,32	50,78	0,35

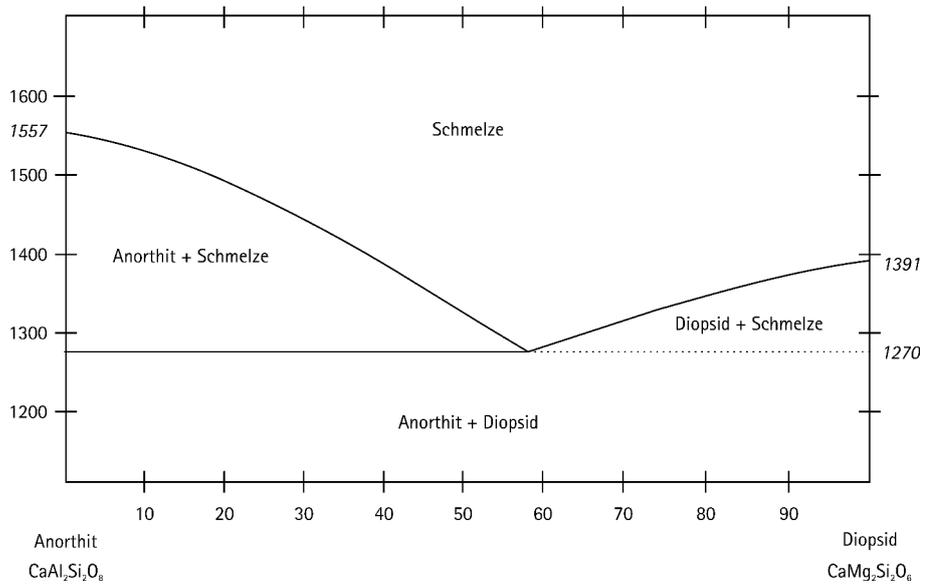


Abbildung 3.2: An-Di Phasendiagramm nach Osborne 1952. Die Zusammensetzung am Eutektikum liegt bei 42% Diopsid und 58% Anorthit. Die Liquidustemperatur beträgt 1274°C.

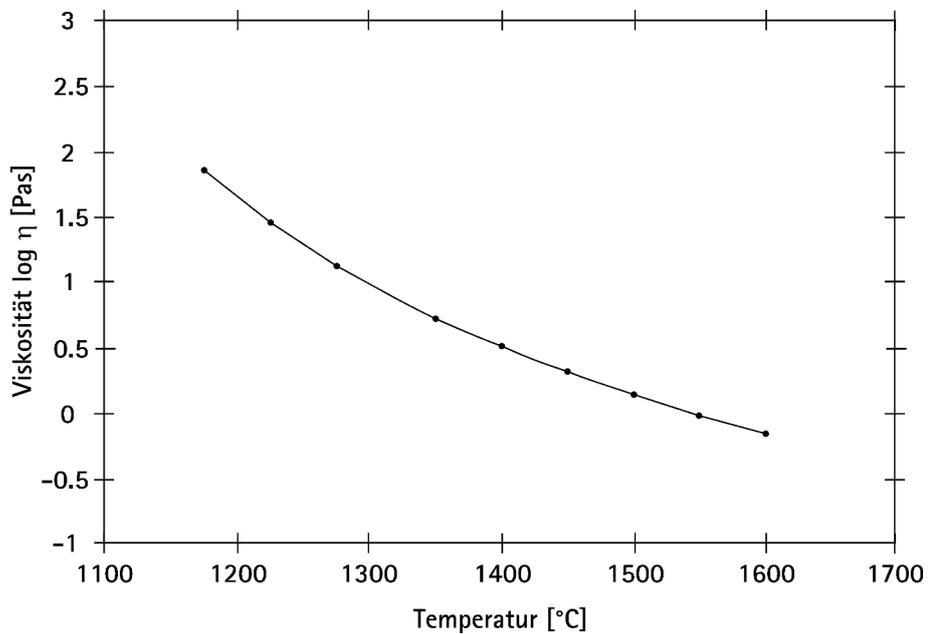


Abbildung 3.3: Viskosität von $An_{42}Di_{58}$ bei verschiedenen Temperaturen und 1atm. (nach SCARFE ET AL. (1983))

3.2.2 Kalknatronsilikat (NCS)

Kalknatronsilikatglas (NCS) ($16Na_2O$, $10CaO$, $74SiO_2$) entstammt dem ternären Mischsystem $CaO - Na_2O - SiO_2$ und ist die Basis vieler Floatglaszusammensetzungen. Durch seine niedrige Liquidustemperatur von 1050°C und seine chemische Beständigkeit sowie die niedrige Viskosität und Transparenz ist dieses Glas für die Durchführung von Fallversuchen geeignet.

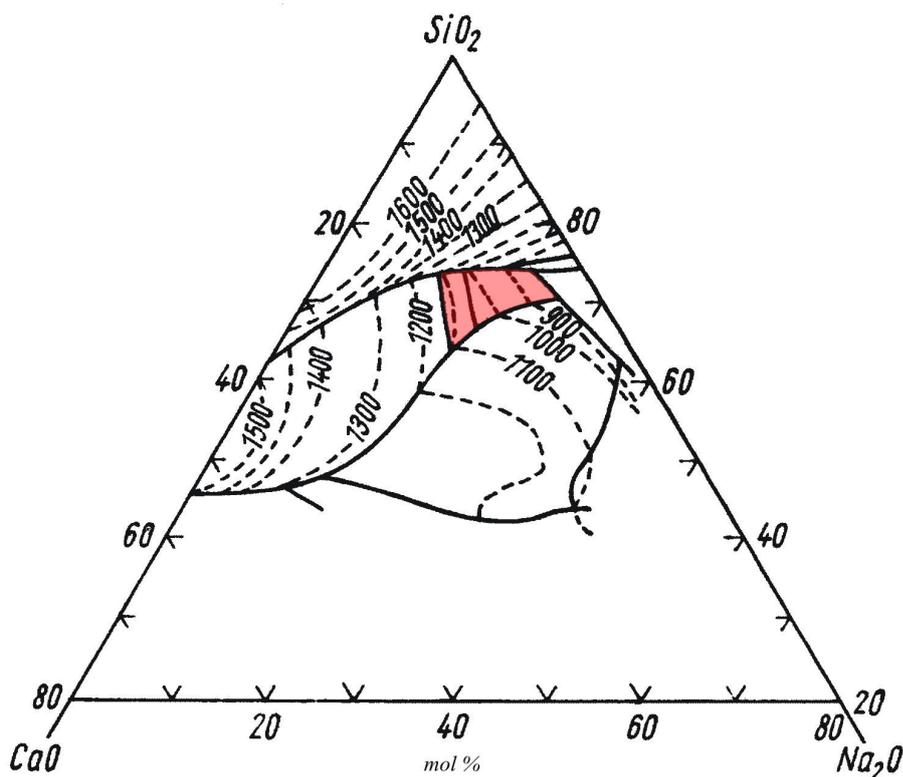


Abbildung 3.4: Das ternäre Mischsystem $SiO_2 - CaO - Na_2O$ nach NÖLLE (1997). Die Zusammensetzung im Bereich der roten Fläche stellen die Basis vieler Floatglaszusammensetzungen dar.

In der Tabelle 3.2 sind die Soll- und Ist-Zusammensetzungen der NCS - Gläser angegeben. Die Herstellung erfolgte in acht voneinander unabhängigen Chargen, diese weisen eine gut mit der Sollzusammensetzung übereinstimmende Zusammensetzung auf. Die Abweichung vom Soll-Wert ist maximal 1,45 Gew-%. Im Anhang sind in der Tabelle A.4 alle Einzelmessungen der Zusammensetzungen angegeben.

Tabelle 3.2: Die Soll- und Ist-Zusammensetzung von NCS-Glas ermittelt mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA). Angegeben sind die Mittelwerte aus 36 Einzelmessungen aus allen 8 Glaschargen.

	NCS Soll [Gew-%]	NCS Ist [Gew-%]	σ
Na_2O	16	14,80	1,38
CaO	10	9,71	0,42
SiO_2	74	75,45	1,55

3.2.3 Natriumsilikat (NaS)

Natriumsilikat (NaS) (15,5-17,5 Gew-% Na_2O und 84,5-82,5 Gew-% SiO_2) entstammt dem binären Mischesystem $Na_2O - SiO_2$ und wird auf Grund der simplen Zusammensetzung für diese Arbeit ausgewählt. NaS ist allerdings anfällig für chemische Korrosion. Es reagiert mit H_2O und CO_2 aus der Umgebungsluft und sollte daher in einem Exikator gelagert werden. Bei der Zusammensetzung von 17 Gew-% Na_2O und 83 Gew-% SiO_2 liegt die Schmelze wie im Phasendiagramm in der Abbildung 3.5 zu sehen unterhalb von $1300^\circ C$ bis zu etwa $850^\circ C$ im Stabilitätsfeld von Schmelze koexistierend mit Tridymit. In den Experimenten in dieser Arbeit wurden Versuchszeiten von max. 90 min angewandt und in dieser Zeit wurde keine Kristallisation in der Schmelze beobachtet, die Schmelze blieb transparent und klar. Daher wird vom Vorliegen einer reinen NaS-Schmelze ausgegangen.

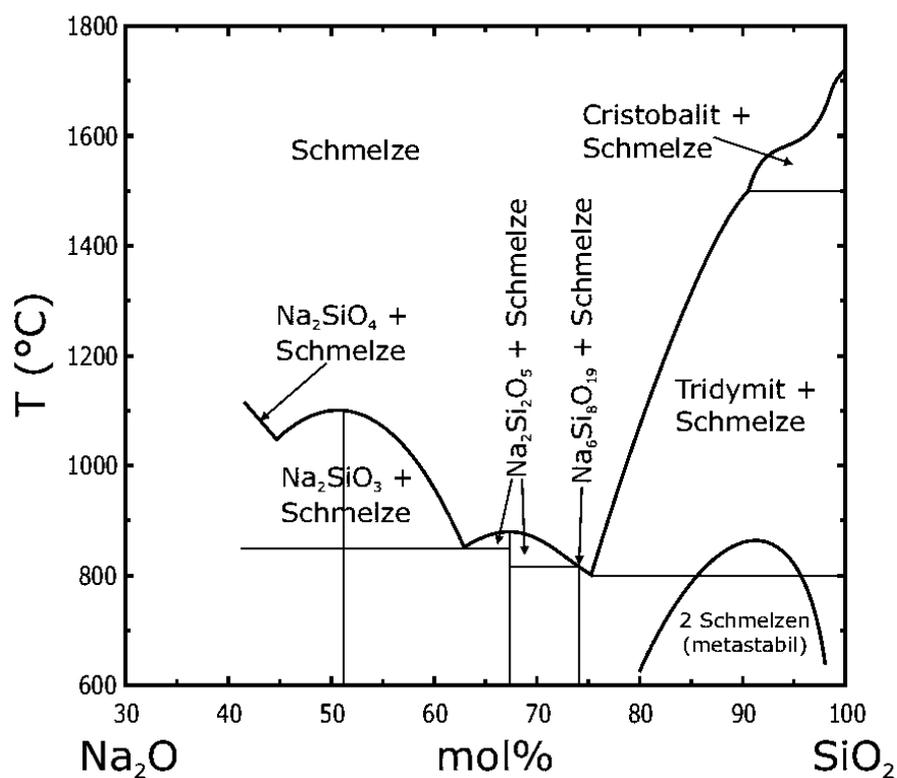
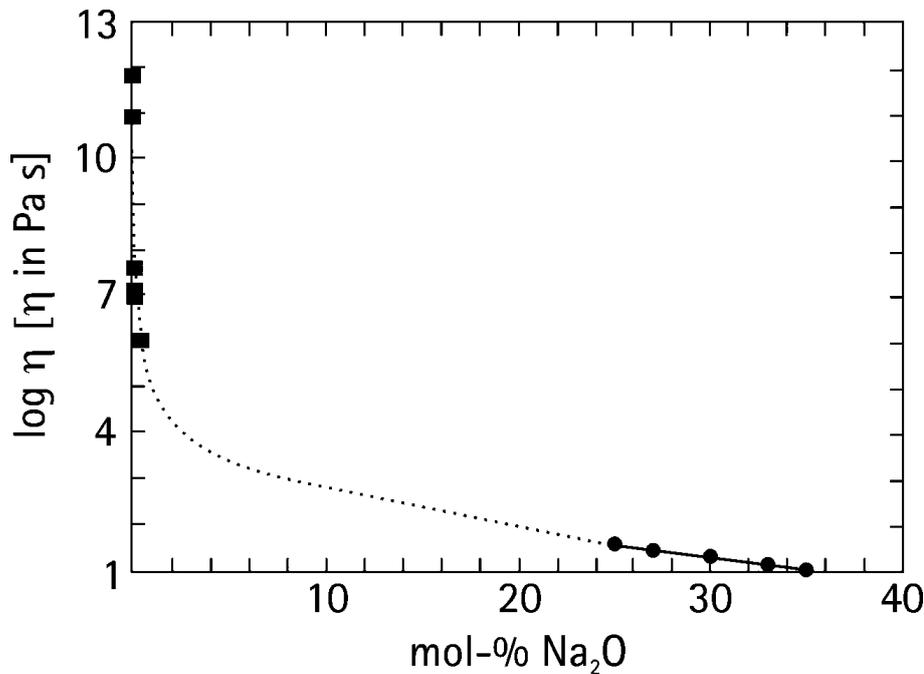


Abbildung 3.5: Das binäre Mischesystem $SiO_2 - Na_2O$ aus STELLING (2009) nachgezeichnet nach HALLER ET AL. (1974), KRACEK (1930) und WILLIAMSON & GLASSER (1965).

In der Tabelle 3.3 sind Zusammensetzungen der NaS - Gläser angegeben. Die Herstellung erfolgte in 3 voneinander unabhängigen Chargen, diese weisen einen von 15,5-



Abbildungung 3.6: Die Viskositäten von Natriumsilikatschmelzen bei 1200°C und verschiedenen Na_2O -Gehalten. Die Daten für hohe Na_2O -Gehalte stammen aus BOCKRIS ET AL. (1955) und die für niedrige Na_2O -Gehalte aus LEKO ET AL. (1977). Die gepunktete Linie ist nicht durch Messdaten validiert sondern stellt eher eine Abschätzung dar.

17,5 Gew-% variierenden Gehalt an Na_2O und korrespondierend einen von 84,5 - 82,5 Gew-% variierenden Gehalt an SiO_2 auf. Die Ursache dafür ist ein Alkalienerlust durch die hohen Temperaturen (bis 1600°C) und langen Haltezeiten von mehreren Stunden bei der Synthese und den Experimenten. Auf Grund der variierenden Zusammensetzung wurde nach vielen Experimenten die Glaszusammensetzung in der EMPA mitbestimmt und die Einzelmessungen der Zusammensetzungen sind im Anhang in der Tabelle A.5 angegeben.

Wie in der Abbildung 3.7 zu sehen, ändert sich die Viskosität mit der Zusammensetzung der NaS-Schmelze. Betrachtet man die nach FLUEGEL (2007) berechneten Viskositäten, so fällt auf, dass eine NaS-Schmelze mit 15,5 Gew-% Na_2O eine um etwa 0,2 log-Einheiten höhere Viskosität aufweist als eine NaS-Schmelze mit 17,5 Gew-% Na_2O . Dieser Unterschied ist durchaus relevant für die Interpretation der Ergebnisse der Experimente.

Tabelle 3.3: Die Zusammensetzung von NaS-Glas ermittelt mittels Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA). Angegeben sind die Mittelwerte für die Schmelzen verwendet für die Versuche im offenen System bei 1 atm (19 Einzelmessungen aus 3 Glaschargen) und für die Versuche in Pt-Kapseln in der IHPV (19 Einzelmessungen).

	NaS 1 atm [Gew-%]	σ	NaS IHPV [Gew-%]	σ
Na_2O	17,14	1,36	16,73	1,03
SiO_2	82,86	1,36	83,18	1,01

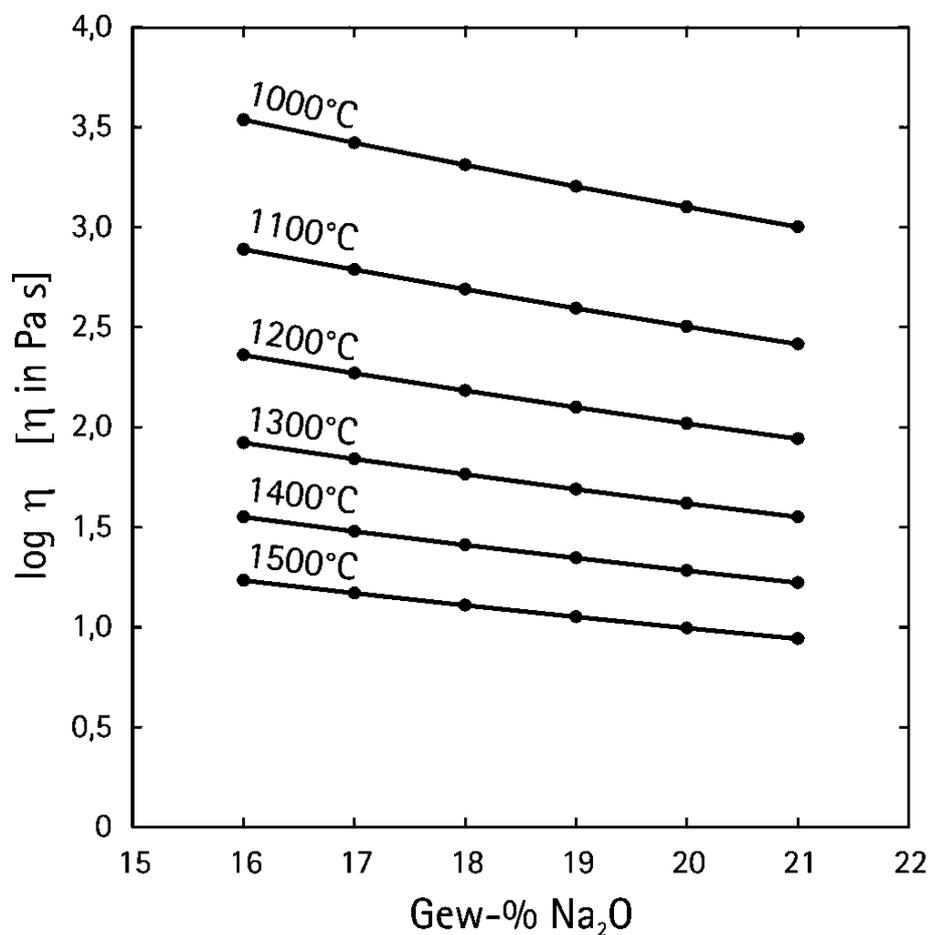


Abbildung 3.7: Die Viskositäten von Natriumsilikatschmelzen bei verschiedenen Temperaturen und Na_2O -Gehalten berechnet nach dem Modell von FLUEGEL (2007).

Tabelle 3.4: Einige Viskositätspunkte und zugehörige Temperaturen für NCS-, NaS- und $An_{42}Di_{58}$ - Gläser, berechnet mit VFT-Parametern von PRADO ET AL. (2003), FLUEGEL (2007) und SCARFE ET AL. (1983).

η [Pa s]	Viskositätspunkt	NCS	NaS 1 atm	NaS IHPV	$An_{42}Di_{58}$
$10^{13,5}$	Strain Point	528 °C	457 °C	458 °C	800 °C
10^{12}	T_g	491 °C	489 °C	492 °C	814 °C
$10^{6,6}$	Softening-Point	729 °C	701 °C	706 °C	907 °C
10^4	Flow-Point	910 °C	923 °C	929 °C	1006 °C
10^3	Working-Point	1024 °C	1062 °C	1069 °C	1069 °C

3.3 Verwendete Kristalle

Die Kriterien zur Auswahl der Kristalle sind zum einen eine deutlich höhere Dichte als die der verwendeten Schmelzen um bei den Versuchen zur konvektiven Kristallauflösung ein Absinken in einer beobachtbaren Zeit zu gewährleisten. Des Weiteren sollen die Kristalle eine Liquidustemperatur aufweisen, die höher als die der verwendeten Schmelzen ist. In dieser Arbeit soll nicht das Schmelzen der Kristalle sondern lediglich die Auflösung betrachtet werden. Außerdem sollen die Kristalle einen deutlichen farblichen Unterschied zu den verwendeten Schmelzen aufweisen um eine *in situ* Beobachtung des Absinkens zu ermöglichen. Die verwendeten Kristalle sind zum einen Magnetiteinkristalle aus Brasilien von denen keine genauere Herkunft bekannt ist. Magnetit hat die Formel Fe_3O_4 , welche auch in der Form $FeO \cdot Fe_2O_3$ geschrieben werden kann. Magnetit besteht aus Fe^{II} und Fe^{III} , wobei das Verhältnis der Anteile von Fe^{III} zu Fe^{II} etwa 2:1 ist. In der Tabelle 3.5 sind die gemittelten Zusammensetzungen für insgesamt acht verschiedene Magnetitkristalle angegeben. Die niedrige Summe von nur 92 Gew-% resultiert aus der Berechnung des Gesamteisens als FeO. Würde das Gesamteisen getrennt als Fe_2O_3 und FeO berechnet, so wäre die Summe Gew-% uns somit innerhalb der Toleranz. Alle Einzelmessungen der Magnetitzusammensetzungen sind im Anhang in der Tabelle A.6 und der Tabelle A.7 angegeben.

Des Weiteren wurden Einkristalle von Olivin aus San Carlos, Arizona, USA verwendet. Olivin ist ein Mischkristall aus den beiden Endgliedern Fayalit (Fe_2SiO_4) und Forsterit (Mg_2SiO_4). Die in dieser Arbeit verwendeten Olivine haben einen variierenden hohen Forsteritgehalt von etwa 85-92% und daher eine Solidustemperatur von über 1790°C (BOWEN (1913)). In der Tabelle 3.5 sind die gemittelten Zusammensetzungen für insgesamt sieben verschiedene Olivinkristalle angegeben. Für eine Vielzahl von Experimenten wurden die jeweils verwendeten Olivine mit der EMPA gemessen und die Einzelmessungen der Zusammensetzungen sind im Anhang in der Tabelle A.8 und der Tabelle A.9 angegeben.

Tabelle 3.5: Die Zusammensetzung der verwendeten Olivin- und Magnetitkristalle, analysiert mittels EMPA. n.m. = Messwerte unterhalb der Messgrenze. Für Olivin (7 verschiedene Olivinkristalle) sind die Mittelwerte aus 55 Einzelmessungen und für Magnetit (8 verschiedene Magnetitkristalle) die Mittelwerte aus 40 Einzelmessungen angegeben. Das Gesamteisen wurde als FeO gemessen.

	Olivin		Magnetit	
	[Gew-%]	σ	[Gew-%]	σ
<i>SiO₂</i>	42,42	0,86	n.m.	
<i>MgO</i>	52,83	1,55	n.m.	
<i>FeO</i>	5,97	1,35	93,93	1,38
<i>CaO</i>	n.m.		n.m.	
<i>Na₂O</i>	n.m.		n.m.	
<i>TiO₂</i>	n.m.		n.m.	
<i>MnO</i>	n.m.	n.m.	n.m.	
<i>Al₂O₃</i>	n.m.		n.m.	
Summe	101,22		93,93	

3.4 Gasdruckanlage

Um bei den Experimenten zur diffusiven Kristallauflösung den Einfluss von Konvektion auszuschließen oder zumindest zu minimieren, sind Experimente bei erhöhten Drücken nötig. Bei einem Druck von 200 MPa kann eine stabile Probengeometrie gewährleistet werden und der Einfluss von Konvektion im Vergleich zu Experimenten bei 1 atm minimiert werden. Um Experimente mit Drücken von 200 bis 500 MPa durchführen zu können, wurde die intern beheizte Gasdruckanlage (IHPV = internally heated pressure vessel) des Instituts für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover verwendet.

Diese IHPV (siehe Abbildung 3.8 links) ermöglicht Versuche bei einem Druck bis 700 MPa und Temperaturen bis max. 1500°C. Eine detaillierte Beschreibung einer IHPV ist bei BERNDT ET AL. (2002) zu finden. Das Druckmedium ist Argon. Es sind zwei grundlegende Probenhaltertypen verfügbar, zum einen der Normaltemperaturprobenhalter (NT), welcher für Temperaturen bis max. 1250°C ausgelegt ist und größere Probendimensionen (Probendurchmesser bis 1,3 cm und Probenlänge bis 5 cm) ermöglicht. Und zum anderen existiert ein Hochtemperaturprobenhalter (HT), welcher bis 1500°C genutzt werden kann, allerdings nur für kleinere Probendimensionen (Probendurchmesser bis 0,8 cm und Probenlänge bis 3 cm) einsetzbar ist. Die IHPV ist aus 4 Bestandteilen aufgebaut, einem Autoklaven, einer Vordruckpumpe, einem Druckverstärker und einer Steuereinheit. Die Experimente fanden in einem Autoklaven statt (siehe Abbildung 3.8 rechts). Dieser ist ein nach beiden Seiten offener Stahlzylinder, in den ein Ofen und ein Probenhalter eingesetzt und verschraubt wurden. Die Kühlung erfolgte über eine Wicklung von Kupferrohre um den Autoklaven, die mit Kühlwasser gespült werden. Die verwendete Probenkapsel konnte bis zu 7×7×30 mm groß sein. Diese hing oder lag in einem Probenhalter. Dieser Probenhalter war aus Korundrohren aufgebaut und genau wie der Ofen nach außen hin durch eine Pilzkopfdichtung mit einer Bronze-Teflon-Kupfer-Packung abgedichtet. Für diese Arbeit wurde ein Rapid-Quench-Probenhalter für das Hochtemperatursetting derart modifiziert, dass ein Versuch mit zwei horizontal gelagerten, sich nicht berührenden Kapseln gleichzeitig durchgeführt werden konnte (siehe Abbildung 3.9). Es wurde für einige Experimente ein Probenhalter verwendet, der eine schnelle Abkühlung (Rapid Quench = RQ)

ermöglicht. Dafür wurde der Probenhalter wie in Abbildung 3.9 dargestellt, leicht modifiziert. Die Probenkapsel wurde dann über einen Keramikring an einem Pt-Draht aufgehängt, der zur gewünschten Zeit mittels kurzem Anlegen einer Spannung zum Schmelzen gebracht wurde wodurch die Kapsel in die kühle Zone des Probenhalters fiel (genauere Beschreibung siehe STELLING (2009)). Die Temperatur im Probenhalter wurde über vier, der Probenposition nahe Thermolemente (S-Typ (Pt/PtRh10) bei HT-Setting und K-Typ (Ni/NiCr) bei NT-Setting) gemessen und mittels zweien von ihnen über die Steuereinheit, die mit einem PC verbunden ist, gesteuert. Der Ofen beinhaltete zwei Heizwicklungen aus Molybdändraht jeweils gewickelt um ein Korundrohr und war durch Mullitwatte isoliert. Die Aufheizrate bei den durchgeführten Experimenten betrug $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis 100°C und $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bis zur Zieltemperatur. Der Druck wurde über Argon aufgebaut. Das Gas wurde zuerst über eine Vordruckpumpe vorkomprimiert und danach über den Druckverstärker, einen Stahlzylinder, der vertikal verschoben werden kann, auf den gewünschten Druck gebracht. Mittels der Steuereinheit war ein isobares Aufheizen möglich da durch Heben oder Senken des Druckverstärkerstempels der Druck in einem festgelegten Bereich gehalten werden konnte. Am PC ließen sich die vier Temperaturen, die an den Thermolementen gemessen wurden überwachen und aufzeichnen.

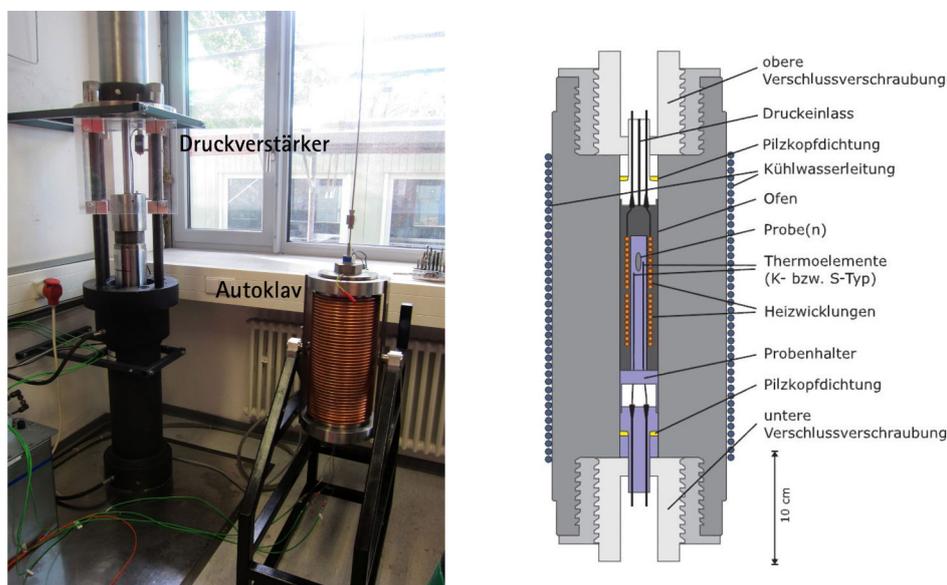


Abbildung 3.8: Links: Foto einer intern beheizten Gasdruckanlage (IHPV) der Universität Hannover, links befindet sich der Druckverstärker und rechts der Autoklav. Rechts: Skizze des schematischen Aufbaus eines Autoklaven der IHPV mit eingesetztem Ofen (Aus STELLING (2009)).

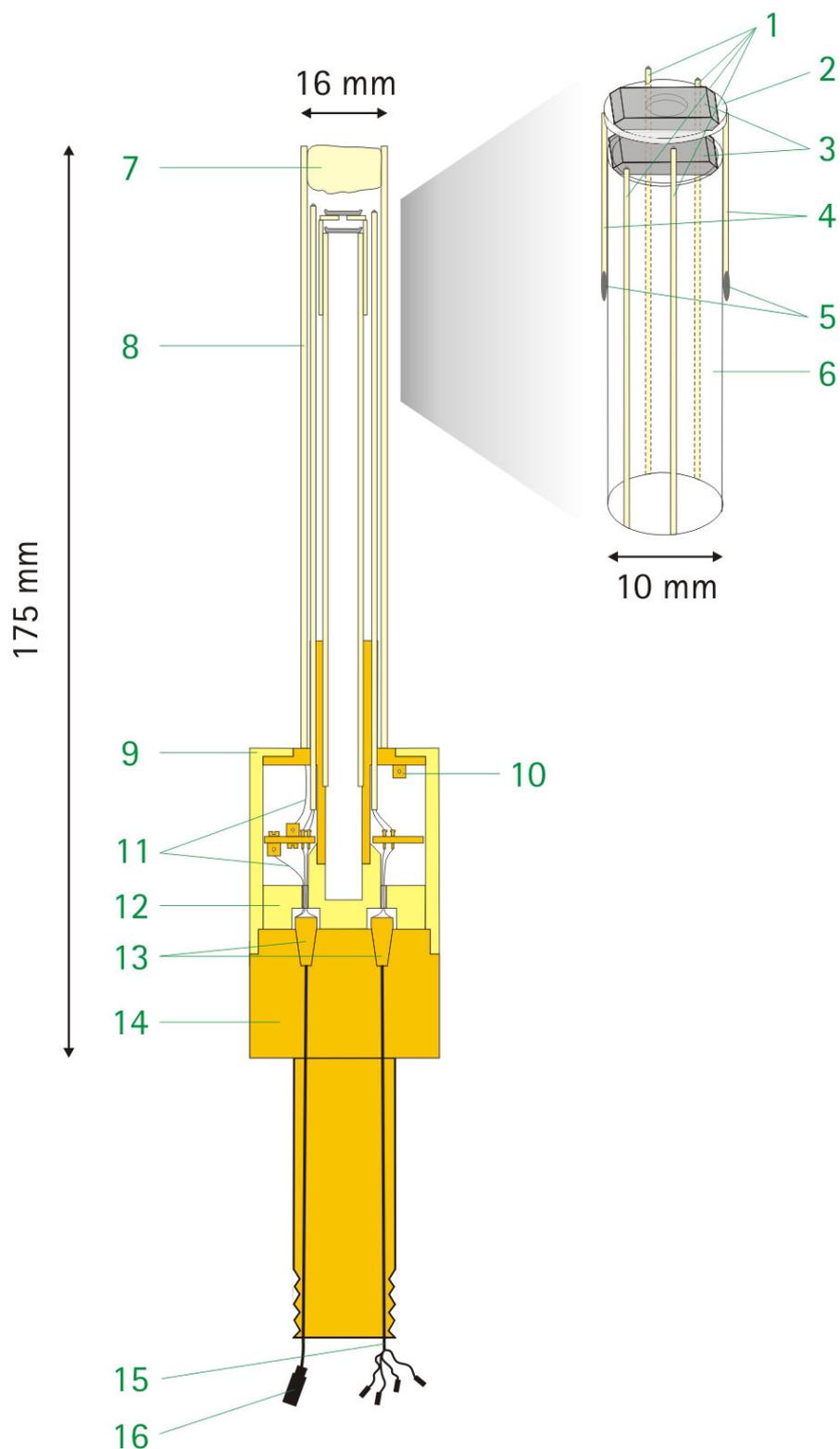


Abbildung 3.9: Modifizierter HT-Probenhalter für die IHPV, nutzbar für schnelle Abkühlung (Rapid Quench) sowie für Versuche mit 2 übereinanderliegenden Kapseln und „normaler“ Abkühlung. 1 = S-Typ Thermoelemente, 2 = Keramikplättchen, 3 = Probenkapseln, 4 = Keramikstab, 5 = Keramikkleber, 6 = Keramikrohr, 7 = Mullitwatte, 8 = äußeres Keramikrohr, 9 = Messingabdeckung, 10 = Erdung Quenchelektroden, 11 = Quenchelektroden, 12 = Kupferblock, 13 = Stahlkone, 14 = Verschlusskopf, 15 = Anschlüsse Thermoelemente, 16 = Anschlüsse Quenchelektroden

3.5 Piston Zylinder

Für Experimente zur diffusiven Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze bei höheren Drücken (bis 1 GPa) und einer Temperatur von bis zu 1600°C wurde ein Piston Zylinder der University of Michigan in Ann Arbor, USA verwendet. Im Gegensatz zur IHPV wird bei einem Piston Zylinder der Druck mechanisch über eine Hydraulikpumpe aufgebaut und bewegt einen Wolframcarbidstempel (Piston), der die Probenkammer gegen das gegenüberliegende *endload* drückt. Ein Piston Zylinder (siehe Abbildung 3.10) ist aus drei Komponenten aufgebaut, der Stempereinheit mit Probenkammer, der Hydraulikpumpe und der Steuereinheit. Die Probenkapsel wurde in die Mitte einer 1/2-Zoll-Zelle bestehend aus komprimierbarem MgO , einem Graphitrohrföfen und $BaCO_3$ eingesetzt. Die Zelle wurde zwischen zwei Stempeln platziert, von denen der obere Zylinder über eine Hydraulikpumpe zum Druckaufbau in der Zelle bewegt wurde. Der untere Stempel stellt die Gegenlast (End Load) dar. Bei den durchgeführten Experimenten erfolgte der Druckaufbau mittels der Piston-out-Prozedur. Dabei wird der Druck zu Beginn um 5-10% höher als der Zieldruck eingestellt und dann auf den Zieldruck relaxiert. Nach einer Relaxationszeit von zwei Stunden bei 200°C wurde die Probenzelle mittels Anlegen einer Spannung an den Graphitofen mit 15°C/min auf die Wunschtemperatur gebracht. Die Temperatur nah an der Probenoberseite wurde mittels eines Thermoelementes (D-Typ (W3Re/W25Re)) überwacht und gesteuert. Um die Probenzelle befand sich eine Wasserkühlung um ein Aufheizen der Druckstempel zu verhindern. Die Abkühlung der Probenkapsel erfolgte durch das Abschalten der angelegten Spannung an den Graphitofen.

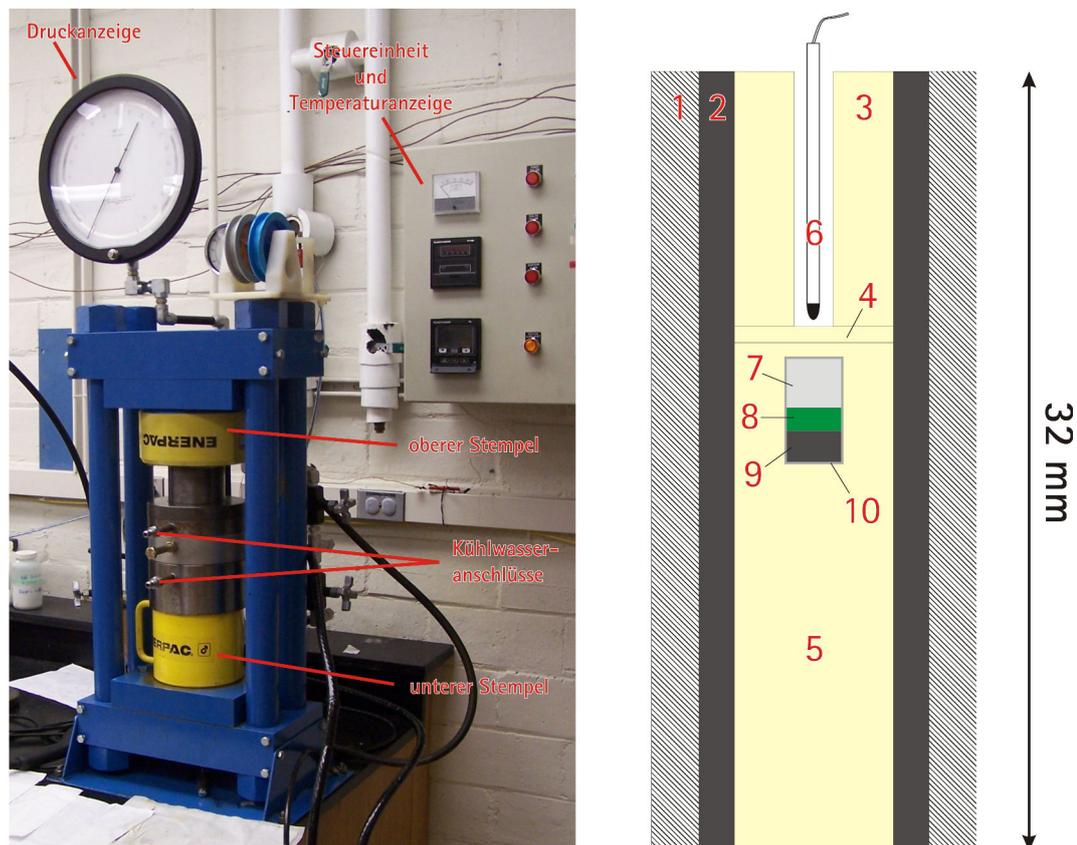


Abbildung 3.10: Links: Verwendeter Piston Zylinder an der Universität Ann Arbor, Michigan, USA. Rechts: Schematischer Aufbau der Piston-Zelle. 1 = $BaCO_3$, 2 = Graphitofen, 3 = MgO- Röhre, 4 = dünne MgO-Platte, 5 = MgO-Stab, 6 = D-Typ Thermoelement umgeben von einem Keramikröhrchen, 7 = Haplobasaltzylinder, 8 = Olivinzylinder, 9 = Graphitzylinder, 10 = Platinkapsel

3.6 Vertikal- und Kammerofen

Für die Experimente zur konvektiven Kristallauflösung bei atmosphärischen Bedingungen wird ein Vertikalofen vom Typ GERO HTRV 70-250 an der Leibniz Universität Hannover sowie zur *in situ* - Beobachtung ein Kammerofen der Firma Nabertherm am TNO Eindhoven, Niederlande benutzt (siehe Abbildung 3.11).

Der Vertikalofen weist eine durch ein Thermoelement kontrollierte über etwa 10 cm konstant heiße Zone in der Mitte eines vertikalen, an beiden Seiten offenen Keramikrohres auf. Der Rohrdurchmesser beträgt 5 cm und ermöglicht eine größere Probengeometrie. Die Probengefäße lassen sich auf einem beweglichen Stempel im inneren des Rohres positionieren. Für die durchgeführten Versuche wurden temperaturbeständige Keramiktiegel mit einem Einsatz aus Graphit verwendet. Dieser Einsatz dient dazu, die Glaskörper nach erfolgtem Experiment leicht wieder aus den Tiegeln entnehmen zu können. Da die Ofenatmosphäre oxidierend ist, wird der Graphiteinsatz mit einem Keramikdeckel geschützt. Es wurde eine absenkbare Halterung für den verwendeten Quarzglasiegel mit drei Thermoelementen in verschiedenen Tiefen sowie ein Fallrohr für die Kristalle entworfen.

Der Kammerofen der Firma Nabertherm am TNO besitzt eine Kammer, in der eine durch ein seitlich positioniertes Thermoelement (B-Typ (PtRh30/PtRh6)) kontrollierte Temperatur eingestellt werden kann. Die Kammer lässt sich oben öffnen und ermöglicht das Einbringen von längeren Tiegeln. Die Fronttür der Ofenkammer enthält ein Saphirfenster und ermöglicht damit die Einsehbarkeit der Ofenkammer auch bei Temperaturen von mehr als 1500°C.



Abbildung 3.11: Links: Vertikalofen des Instituts für Mineralogie der Universität Hannover. Rechts: Kammerofen des TNO in Eindhoven mit Saphirfenster zur *in situ* - Beobachtung, davor ist eine Kamera mit UV- und IR-Filter positioniert, die alle 2s ein Foto aufnimmt.

3.7 Experimente zur diffusiven Kristallauflösung

Die Experimente zur diffusiven Kristallauflösung werden mit der klassischen Diffusionspaartechnik durchgeführt, die u.a. bei LAPHAM ET AL. (1984) beschrieben ist. Allerdings ist der Aufbau in dieser Arbeit modifiziert, die Diffusion erfolgt nur in eine Richtung da die Experimenttemperaturen oberhalb von T_S des Glases aber unterhalb von T_S des Kristalls liegen, d.h. der Kristall löst sich in der Schmelze auf. Abbildung 3.13 zeigt den Aufbau einer Diffusionspaarprobe. Die Grenzfläche zwischen dem Kristall und der Schmelze bewegt sich während des Experiments in den Kristall hinein.

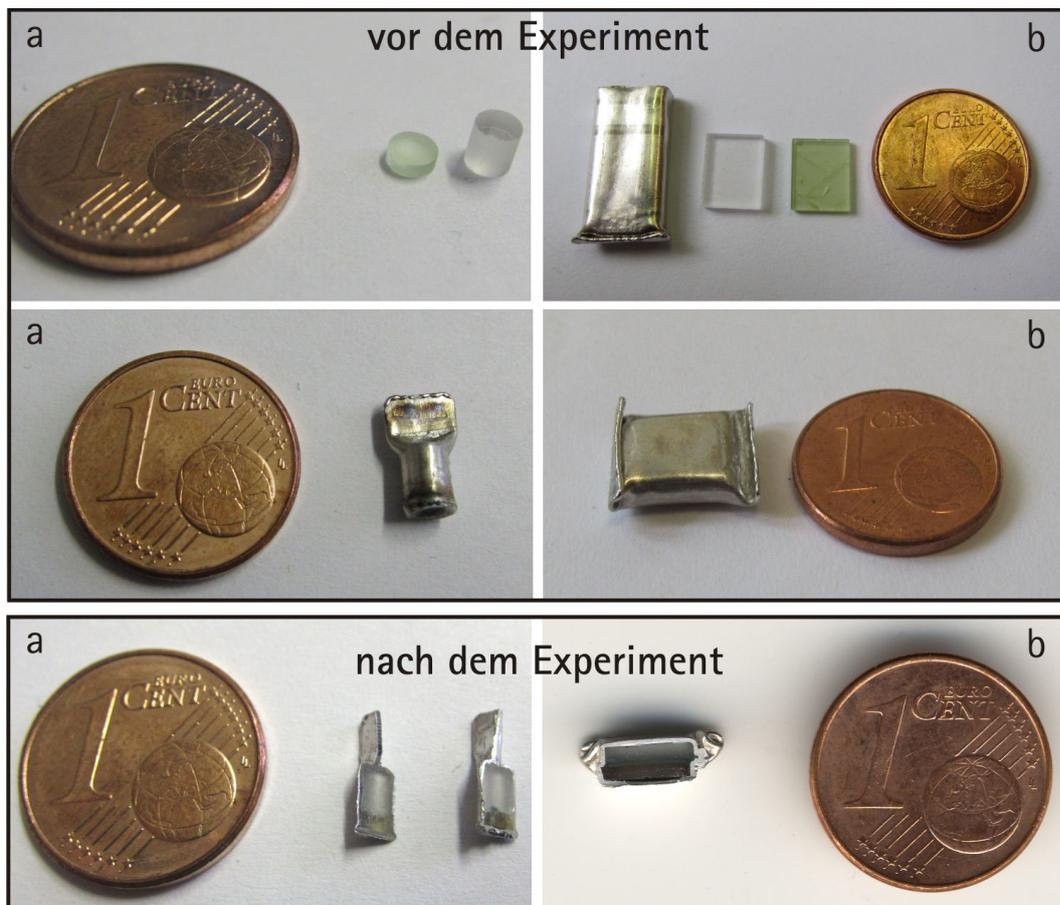


Abbildung 3.12: Oben: Proben vor dem Experiment. a: Ursprüngliche Geometrie: Zylindrische Olivin- und Haplobasaltglasproben. b: Veränderte Geometrie: Quaderförmige Olivin- und Natriumsilikatglasproben mit einer Platinkapsel. Die Zylinder oder Quader werden in die Platinkapseln so positioniert, dass der Olivin unten und das Glas darüber mit den polierten Flächen aneinander liegen. Die Kapseln werden dann zugedrückt und zugeschweißt. Unten: Aufgeschnittene Kapseln nach dem Experiment.

Für die ersten Experimente wurden aus den Gläsern und den Kristallen jeweils Zy-

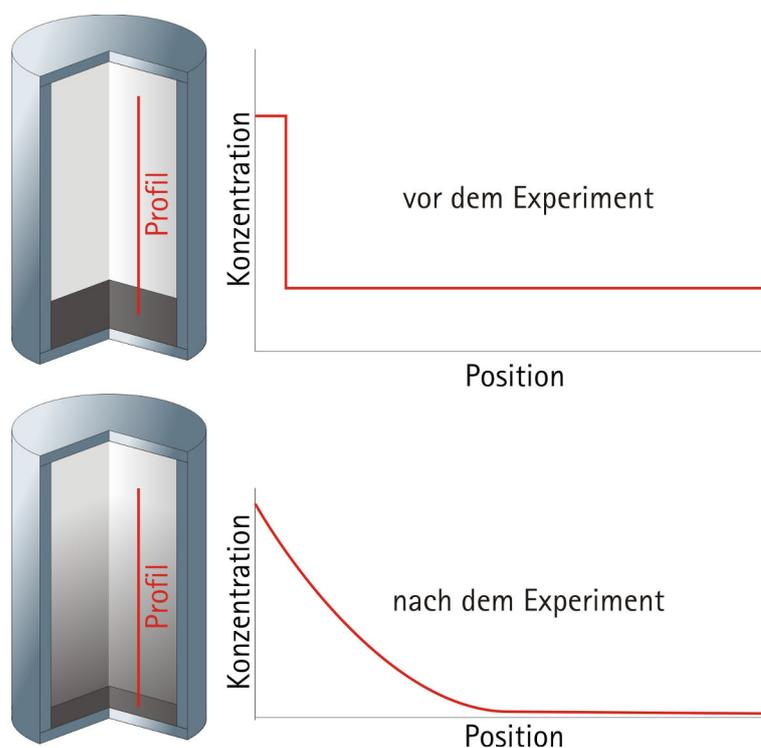


Abbildung 3.13: Aufbau des Diffusionspaares und die schematischen Konzentrationsprofile.

linder mit einem Durchmesser von 3 mm und einer Länge von 3 mm (Glas) und 1 mm (Kristall) gebohrt und einseitig poliert. Die Glas- und Kristallproben wurden mit den polierten Flächen aneinander in Platinkapseln (Außendurchmesser 3,4 mm, Wandstärke 0,2 mm, Länge ca. 8 mm) eingesetzt und diese anschließend mit einem Punktschweißgerät zugeschweißt. Abbildung 3.12 links zeigt die Kapseln vor und nach dem Experiment. Um die Dichtigkeit der Kapseln zu testen und das Kapselmaterial dicht an die Proben anzupressen, wurden die Kapseln kurz bei ca. 20 MPa Argongasdruck gelagert. Die Experimente wurden im Piston Zylinder und in einer IHPV durchgeführt bei Temperaturen von 1100 bis 1550°C und Drücken von 0,1 - 1 GPa. Die Kapseln wurden während des Experimentes so positioniert, das sich der Kristall mit einer höheren Dichte als die Schmelze unten befand um möglichst konvektionsarme Bedingungen zu gewährleisten. Während den Experimenten schmilzt das Glas vollständig auf und löst den Kristall im Kontakt zur Schmelze. Die Komponenten, an denen die Schmelze untersättigt ist, diffundieren in die Schmelze und es entwickelt sich ein Diffusionsprofil wie es beispielhaft in Abbildung 4.1 dargestellt ist. Da bei der Elementkartierung mittels EMPA Konvektionseinflüsse im Bereich der Kapselwandungen festgestellt wurden, wurde

die Kapselgeometrie modifiziert. Dafür wurden jeweils Quader aus den Gläsern (Größe $7 \cdot 6 \cdot 1.5$ mm) und Kristallen (Größe $7 \cdot 6 \cdot 1$ mm) gesägt und einseitig poliert. Das Verhältnis Höhe zu Breite der Kapseln wurde somit erniedrigt und somit Konvektionseffekte minimiert. Auf die Probleme bezüglich der Konvektionserscheinungen bei den diffusiven Kristallauflösungsexperimenten wird in Kapitel 5 weiter eingegangen.

Bei den Versuchen zur diffusiven Kristallauflösung ist zu beachten, dass die effektive Versuchszeit durch den Aufheiz- und Abkühlvorgang verlängert ist. Es wird daher für jeden Versuch eine Zeitkorrektur nach KOEPKE & BEHRENS (2001) angewandt. Die Gleichung dafür lautet:

$$t_{eff} = \int \frac{D_{T(t)}}{D_{T1}} dt = \int \exp\left(\frac{-Q}{R} \cdot \left(\frac{1}{T(t)} - \frac{1}{T1}\right)\right) dt \quad (3.1)$$

3.8 Experimente zur konvektiven Kristallauflösung

Die Experimente zur konvektiven Kristallauflösung zeichnen sich dadurch aus, dass ein Kristall von oben in eine weitestgehend blasenfreie Schmelze eingebracht wird, daraufhin auf Grund des Dichteunterschiedes zwischen Kristall und Schmelze absinkt und dabei angelöst wird. Die Komponenten, an denen die Schmelze übersättigt ist, werden in die Schmelze transportiert, nur in einer dünnen Schicht um den Kristall stellt sich ein stationäres Konzentrationsprofil ein. Der Kristall hinterlässt eine Fallspur, die mit den gelösten Komponenten angereichert ist. Diese ist je nach Material deutlich sichtbar und wird mit steigender Entfernung zum Kristall immer breiter. Abbildung 3.14 zeigt auf der linken Seite eine *in situ* - Aufnahme eines Magnetitkristalls, der in einer NaS-Schmelze absinkt und sich dabei auflöst. Die Fallspur ist als schwarze Linie zu erkennen. In der Mitte ist ein Tiegel mit NCS-Schmelze und angelöstem Magnetitkristall direkt nach einem Experiment zur konvektiven Kristallauflösung dargestellt. Der orangefarbene Strich ist die Fallspur des noch glühenden Magnetits.

In einer vorangegangenen Diplomarbeit von JOACHIM (2008) wurden Vorversuche zur *in situ* - Beobachtung der konvektiven Kristallauflösung durchgeführt. Das Ziel war es, transparente Schmelzen zu verwenden, die eine möglichst naturnahe Zusammensetzung hatten und darin Kristalle aufzulösen, die einen ausreichenden hohen Dichteunterschied zur Schmelze aufwiesen und die sich *in situ* deutlich von der Schmelzfarbe unterschieden damit ihr Absinken beobachtet werden konnte. Die verwendeten transparenten Tiegel waren zum einen aus handelsüblichem Quarzglas und zum anderen wie in dieser Arbeit aus hochreinem Quarzglas des Typs „Heraeus HSQ 300“. JOACHIM (2008) testeten als Schmelzzusammensetzung die eines Haplobasalts ($An_{42}Di_{58}$), wie sie für Experimente zur diffusive Kristallauflösung auch in dieser Arbeit verwendet wurde. Als sich auflösende Kristalle testeten JOACHIM (2008) Olivin und Magnetit. Bei diesen Versuchen wurden vorbereitete Glaszylinder in die transparenten Tiegel eingesetzt und die Kristallkugeln bereits im kalten Zustand in eine Einkerbung auf den Glaszylindern aufgelegt. Bei der *in situ* - Beobachtung des Aufheizens des Tiegels im Kammerofen, zeigte sich, dass die Kristallkugeln bereits bei Temperaturen um 1000°C, also unter dem Liquidus der Haplobasaltschmelze nicht mehr optisch auflösbar waren. Der Kontrast zwischen Schmelze und Kristall war zu gering. Ein weiteres

entscheidendes Problem trat bei der Temperaturerhöhung auf 1300°C und höher auf. Die Bildqualität wurde nach einigen Minuten deutlich schlechter auf Grund von Reaktionen der Haplobasaltschmelze mit dem Tiegelmaterial. Nach ca. 1h waren diese Reaktionen soweit fortgeschritten, dass sich in der Tiegelwandung Risse bildeten und die Schmelze mit den absinkenden Kristall aus dem Tiegel ausfloss. Bei Versuchen ohne *in situ* - Beobachtung stellte JOACHIM (2008) außerdem fest, dass sich bei der konvektiven Auflösung von Magnetit in $An_{42}Di_{58}$ -Schmelze bei 1 atm und 1300°C um die absinkende Kristallkugel eine Schicht bestehend aus Augit bildete. Diese Mineralbildung reduziert die Auflösungsgeschwindigkeit des Magnetits da sie als Puffer zwischen der Schmelze und dem Kristall fungiert. Des Weiteren konnte der störende Einfluss von größeren Gasblasen, die in der Schmelze aufsteigen, gezeigt werden. Je geringer der Dichteunterschied zwischen Schmelze und absinkendem Kristall war, je stärker war der Einfluss von Gasblasen, die in der Nähe des Kristalls aufstiegen. Der Kristall wurde teilweise von der Gasblase mit nach oben gezogen und die ermittelte Absinkgeschwindigkeit somit verfälscht. Eine möglichst blasenfreie und chemisch dem Tiegelmaterial naheliegende Schmelze sollten also für eine erfolgreiche *in situ* - Beobachtung der konvektiven Kristallauflösung herangezogen werden. Diese Erkenntnisse von JOACHIM (2008) konnten in dieser Arbeit als Grundlage für die Auswahl der Tiegel, der Schmelzen und der Kristalle herangezogen werden.

Die konvektive Kristallauflösung wurde in dieser Arbeit zum einen durch Experimente mit *in situ* - Beobachtung und zum anderen durch Experimente mit anschließender Beobachtung untersucht. Um beim Schmelzprozess die Bildung kleiner, langlebiger Blasen zu vermindern, wurden die verwendeten Tiegel mit mehreren mm-großen Stücken des jeweiligen Glases befüllt. Anschließend wurden die Tiegel im Vertikal- oder Kammerofen bei Temperaturen zwischen 1050 bis 1450°C solange gelagert bis das Glas vollständig aufgeschmolzen war und möglichst alle größeren Gasblasen entwichen sind. Anschließend wurde über ein mittig über dem Tiegel positioniertes Fallrohr ein Kristall (Würfel mit Kantenlänge von 0,5 mm oder Kugel mit Durchmesser von 0,5 bis 1 mm Radius) auf die Schmelze fallen gelassen. Da die ungefähre Fallgeschwindigkeit in der Schmelze mittels der Gleichung 2.31 abgeschätzt werden konnte, konnten die Versuchstemperaturen und Kugelradien so gewählt werden, dass sich sinnvolle Versuchszeiten ergeben. Diese lagen zwischen 5 und 90 Minuten.

Für die *in situ* - Beobachtung wurden transparente Tiegel aus Quarzglas des Typs „Heraeus HSQ 300“ mit einem Außendurchmesser von 19-21 mm, einer Wandstärke von 2 mm und einer Länge von 500 mm verwendet. Dieses Tiegelmaterial wurde wegen seiner Transparenz und chemischen Stabilität auch bei hohen Temperaturen ausgewählt und weil es am TNO bereits erfolgreich für die *in situ*-Beobachtung von Schmelzen verwendet wurde. Die Tiegel wurden zunächst mit destilliertem Wasser, dann mit Aceton und als letztes mit Ethanol gespült um möglicherweise anhaftende Fremdstoffe in den Tiegeln zu entfernen. Außen wurden die Tiegel direkt vor dem Versuch mit Ethanol gereinigt um eventuelles Hautfett zu entfernen. Zur *in situ* - Beobachtung verfügt das TNO über eine an einen PC angeschlossene Kamera der Firma Allied Vision Technologies (AVT Dolphin F145b) mit einem Objektiv der Firma Sigma (70-200 mm, F=2.8) welches mit einem UV- und IR-Filter versehen ist um die Kamera vor der starken Strahlung des Ofens zu schützen und verwertbare Bilder zu produzieren. Die Probengefäße werden im Kammerofen auf einer markierten Stelle positioniert und die Kamera steht ca. 1 m vor der Fronttür des Ofens. Alle zwei Sekunden wird ein Bild aufgenommen und aus den Einzelbildern später mit der Software *MFC-based Fireview* ein Video erstellt. Die *in situ* - Beobachtung brachte viele Vorteile mit sich. Die Position der Tiegel konnte so gewählt werden, dass die Kugel vertikal absinken konnte ohne dass der Tiegel verkippt wurde. Es konnte der Schmelzprozess der Glasfragmente beobachtet werden und mit dem Versuchsstart solange gewartet werden bis große Gasblasen vollständig entwichen waren und sich nur noch am Rand des Tiegels Blasen befanden. Durch Drehen des Tiegels konnte dies leicht visuell überprüft werden. Beim Einwurf der Kugel durch das über dem Tiegel zentrierte Fallrohr konnte zum einen genau beobachtet werden wie sich die Kugel beim Auftreffen auf die Schmelzoberfläche verhielt, ihr Absinkpfad konnte genau beobachtet und aufgezeichnet werden und auch das Versuchsende ließ sich exakt dokumentieren. Außerdem ermöglichte die *in situ* - Beobachtung als Nebenprodukt eine direkte Bestimmung der Viskosität der Schmelze.

Für die Experimente, die *ex situ* untersucht wurden, wurden Kapseln aus Platinrohr hergestellt. Dazu wurden Rohre mit einem Außendurchmesser von 10 mm und einer Wandstärke von 0,1 mm auf 600 bis 800 mm Länge geschnitten und an einer Seite durch Punktschweißen einseitig geschlossen.

Es ist wichtig zu beachten, dass sich der Kristall im Inneren des Tiegels nach Be-

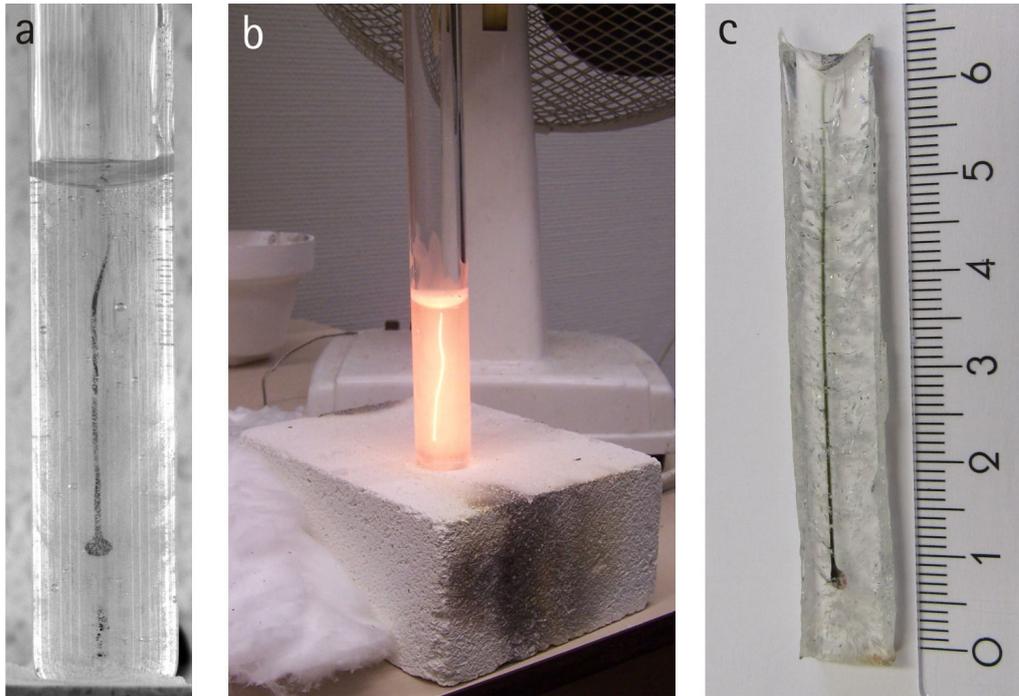


Abbildung 3.14: Links: *in situ* - Aufnahme eines Magnetitkristalls, der in einer NaS-Schmelze absinkt und sich dabei auflöst. Die Fallspur ist als sehr dunkle Linie zu erkennen. Mitte: Tiegel mit NCS-Schmelze und aufgelöstem Magnetitkristall direkt nach einem Experiment zur konvektiven Kristallauflösung. Der orangefarbene Strich ist die Emission von Strahlung durch das in der Schmelze gelöste Eisen in der Fallspur des Magnetits. Rechts: Eine Platte herauspräpariert aus einem mit Harz getränkten Probenkörper bestehend aus NCS-Glas mit Magnetit und der Fallspur. Das Experiment wurde ohne *in situ* - Beobachtung durchgeführt.

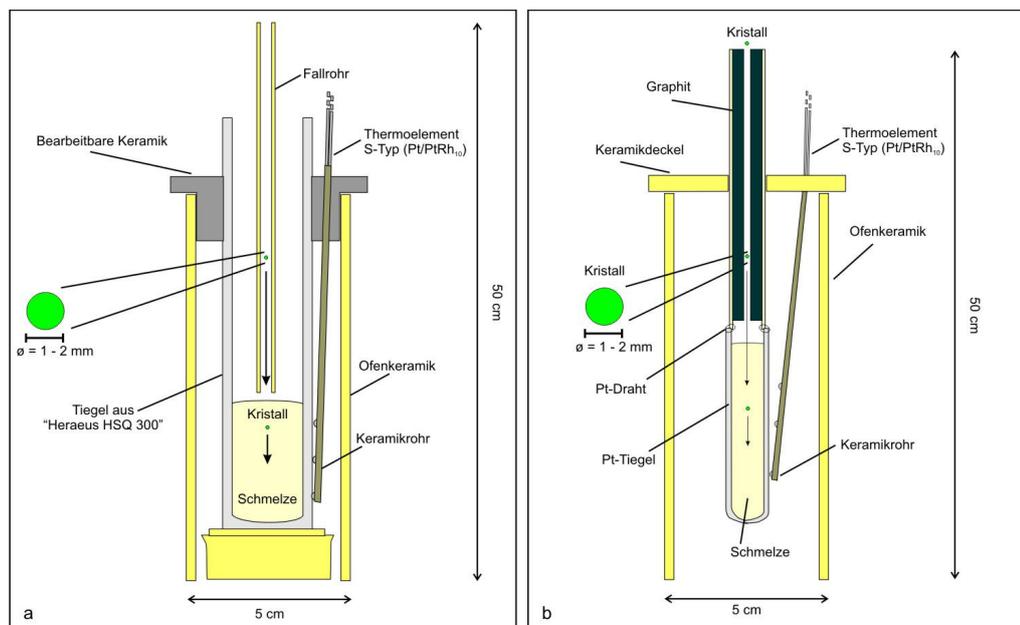


Abbildung 3.15: a) Skizze des ersten während dieser Arbeit entworfenen Versuchsaufbaus für den Gero-Ofen Hannover. b) Skizze des modifizierten Versuchsaufbaus. Dieser Aufbau erwies sich auf Grund der besseren Positionierbarkeit der Kugel in der Tiegelmitte als der Geeigneterere.

endigung des Versuchs im Temperaturbereich von der Versuchstemperatur bis zu einer Temperatur von ca. 1050°C weiterhin auflöste und absank. Um diesen Beitrag möglichst gering zu halten, sollte die Abkühlung möglichst zügig erfolgen. Nach erfolgreichem Experiment zur konvektiven Kristallauflösung wurden die Tiegel dem Ofen entnommen und je nach Tiegelmateriale unterschiedlich behandelt. Die Quarzglas-tiegel wurden schnellstmöglich in einen Temperofen mit einer Temperatur kurz über T_g überführt und dann langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Dieser Vorgang war wichtig um ein Zerschlagen des Tiegels und des Probenkörpers auf Grund von Spannungen zu verhindern, führt aber zu einer relativ langsamen Abkühlung. Bei Platintiegeln war kein Zerschlagen des Tiegels bei schneller Abkühlung zu befürchten. Daher wurde der Platintiegel direkt nach Versuchsende in ein mit Wasser gefülltes Gefäß eingetaucht (es kam kein Wasser in Kontakt mit der Probe) und schnell abgekühlt. Um später den Probekörper möglichst in einem Stück aus dem Platintiegel lösen zu können, wurde der Platintiegel randlich eingeritzt und mit Araldit getränkt. So konnte der Araldit in möglichst viele der entstandenen Risse eindringen und stabilisierte den Probekörper. Abbildung 3.14 rechts zeigt eine Platte aus einem mit Harz getränkten Probenkörper bestehend aus NCS-Glas mit Magnetit und Fallspur.

Kapitel 4

Analytische Methoden

Die Funktionsweise sowie Auswertung der gewonnenen Daten mittels der in dieser Arbeit verwendeten analytischen Methoden wird im folgenden dargestellt.

4.1 Elektronenstrahlmikrosonde (EMPA)

Die Elementkonzentrationen in den untersuchten Gläsern und Kristallen wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde des Typs Cameca SX-100 bestimmt. Die Messungen erfolgten mit einer Beschleunigungsspannung von 15keV und bei einem Strahlstrom von 4nA. Bestimmt wurden die Elemente Si, Ca, Mg, Al, Na, Fe, Mn, K und Ti. Je nach untersuchten Materialien wurden verschiedene Settings verwendet. Für ein zu analysierendes Glas mit einem größeren Anteil an Natrium (wie NaS oder NCS) wurden die Messungen mit einem defokussierten Strahl (20 μm) und kurzer Zählzeit (z.B. 4 s für Na) durchgeführt. Die Begründung dafür ist, dass Natrium durch den Elektronenstrahl mobilisiert wird und bei geringem Strahldurchmesser und längerer Zählzeit die gemessene Natriummenge nicht mit der tatsächlichen übereinstimmt sondern stets zu gering gemessen wird. Für die Messungen auf den untersuchten Kristallen wurde ein Strahl mit 5 bis 10 μm gewählt. Die Zählzeiten betragen 12 s für Eisen, 4 s für Natrium und 8 s für alle weiteren Elemente. Im Anhang A sind die verwendeten Standards und die Nachweisgrenzen angegeben. Zum einen wurden die Glas- und Kristallzusammensetzungen durch Einzelpunktmessungen bestimmt. Des Weiteren wurden Profile entlang von Konzentrationsgradienten aufgezeichnet. Für die Profile, bei denen eher eine kurze Profillänge (z.B. 100 μm) erwartet wurde, wurde ein fokussierter Strahl ge-

wählt um das Profil möglichst genau zu erfassen. Zur Profilmessung wurde ein Start- und ein Endpunkt sowie der Abstand der dazwischenliegenden Messpunkte festgelegt und für jeden Punkt die Elementkonzentrationen gemessen. Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft ein solches Profil eines Experimentes zur diffusiven Olivinauflösung in Natriumlikatschmelze. Außerdem erfolgte eine Elementkartierung über einen quadratischen Bereich (Größe ca. $2,5\text{mm} \cdot 2,5\text{mm}$) um großflächig Informationen über die Konzentration der Elemente im gewählten Ausschnitt zu erhalten. Dabei wurde ein Punkteraster von 256 mal 256 Punkten festgelegt und die Haltezeit betrug je Punkt 50 ms. Das Ergebnis der Kartierung ist eine Grafik wie die in Abbildung 4.2 dargestellt, die die relative Häufigkeit eines Elements durch verschiedene Farben aufzeigt. Eine hohe Konzentration eines Elements wird z.B. in gelb dargestellt und eine niedrige in pink. Mit der EMPA konnten des Weiteren BSE- Bilder (engl.: Back Scattered Electrons, dt.: Rückstreuielektronen) aufgenommen werden. Die Intensität der Rückstreuung ist von der Ordnungszahl des Elementes abhängig. Elemente mit einer größeren Ordnungszahl streuen Elektronen stärker zurück und erscheinen daher im BSE-Bild heller. Somit lassen sich zum Beispiel die eisenreichen Schweife der absinkenden Kristalle in den NCS- oder NaS- Schmelzen gut an Hand ihrer hellen Färbung erkennen.

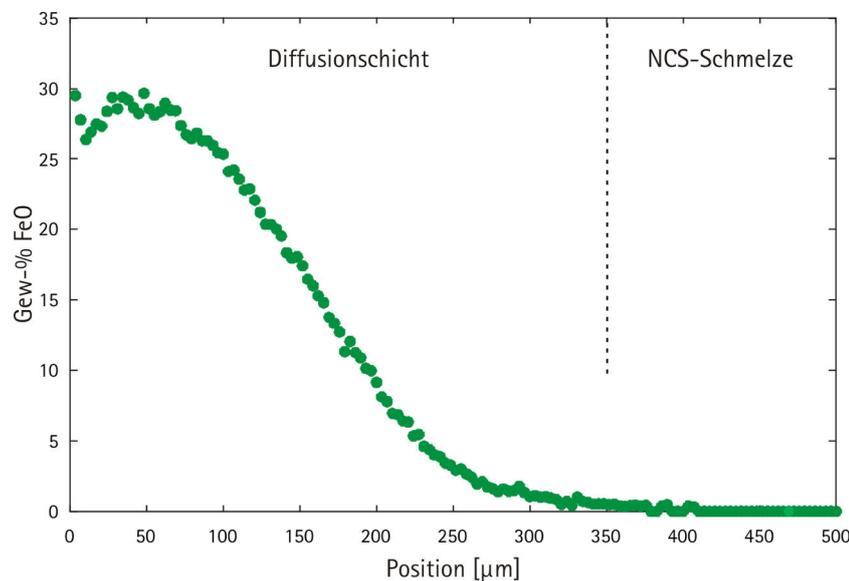


Abbildung 4.1: Mit der Elektronenstrahlmikrosonde gemessenes Profil eines Experimentes (Probe IHMG-8, 1250°C , 1800 s, 100 MPa) zur diffusiven Magnetauflösung in Kalknatronsilikatschmelze. Der Magnetit liegt links und die FeO-Konzentration fällt entlang des Profils ab bis sie in der Kalknatronsilikatschmelze den Wert Null erreicht.

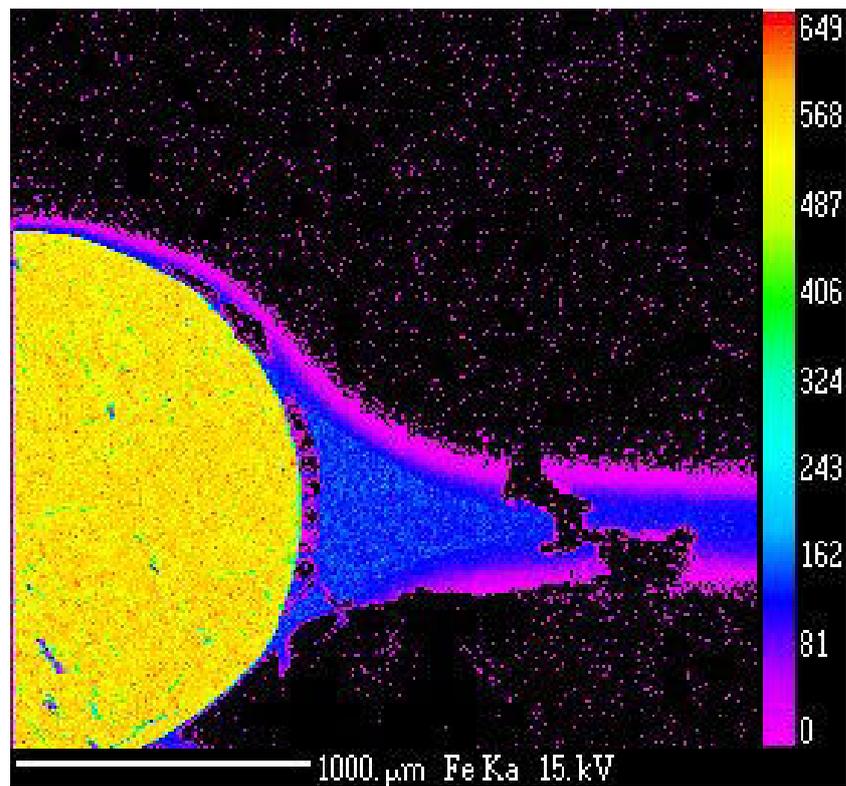


Abbildung 4.2: Beispiel für die Elementkartierung des Versuchs NCS-1atm-T5 mittels der EMPA. Das Bild ist um 90 Grad nach rechts gedreht, die Kugel fällt von oben nach unten. Die relative Häufigkeit eines Elements (hier: Eisen) wird anhand von Farben dargestellt. Eine hohe Konzentration wird in gelb dargestellt und eine niedrige in pink. In diesem Beispiel ist links eine Magnetitkugel mit hoher Eisenkonzentration dargestellt. Rechts ist die Fallspur der Magnetitkugel zu erkennen und die Umgebung ist nahezu eisenfreies NCS-Glas.

4.2 Dichte: Methodik und Ergebnisse

4.2.1 Methodik

Für die Modellrechnungen zur Absinkgeschwindigkeit wurden möglichst genaue Dichten der verwendeten Materialien benötigt. Die Bestimmung der Dichten von verwendeten Gläsern und Kristallen erfolgte nach dem Prinzip des Archimedes. Wird ein Körper vollständig in eine Flüssigkeit eingetaucht, so erfährt er eine Auftriebskraft, die der Gewichtskraft des verdrängten Volumens der Flüssigkeit entspricht. Zur Bestimmung der Dichte der Probe (ρ_{Probe}) wird zum einen die Masse der Proben an Luft ($m_{trocken}$) sowie die Masse der Proben vollständig in die Flüssigkeit eingetaucht ($m_{Auftrieb}$), bestimmt. Die Dichtebestimmung erfolgte mittels einer Waage, die um eine Messeinrichtung für die Massen der in die Flüssigkeit (verwendet wurde deionisiertes Wasser) eingetauchten Proben ergänzt wurde. Zur Reduzierung der Oberflächenspannung wurde dem Wasser ein Tropfen handelsüblichen Geschirrspülmittels zugegeben. Die Temperatur der Umgebungsluft sowie des Wassers wurden gemessen. Zur Kontrolle der Messgenauigkeit wurde ein Standard (Quarz) mit einer bekannten Dichte mitgemessen. Die Massen der untersuchten Proben lagen alle über 100 mg (gemessen an Luft). Die Dichte der Probe wurde nach folgender Formel berechnet:

$$\rho_{Probe} = \frac{m_{trocken} \cdot \rho_{H_2O}}{m_{trocken} - m_{Auftrieb}} \quad (4.1)$$

4.2.2 Ergebnisse

Wie in 4.2 beschrieben, wurden von den Gläsern und Kristallen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, die Dichten bestimmt. Für jede Probe wurden jeweils drei Einzelmessungen durchgeführt und die Mittelwerte gebildet.

Gläser

In der Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse der Dichtebestimmung der in dieser Arbeit verwendeten Gläser sowie deren Standardabweichung angegeben. Die nach KLÖSS (2000) berechnete Dichte für $An_{42}Di_{58}$ ist 2714 kg/m^3 , die in dieser Arbeit bestimmte Dichte von 2763 kg/m^3 hat somit eine Abweichung von kleiner 2 %. Diese dürfte

sich aus dem Messfehler ergeben. Die Dichte von etwa 2770 kg/m^3 ist typisch für basaltische Gläser, siehe z.B. TILLEY (1922). Für NCS-Gläser ist die nach KLÖSS (2000) berechnete Dichte 2487 kg/m^3 und die in dieser Arbeit bestimmte Dichte von 2479 kg/m^3 weist somit eine Abweichung von kleiner 1 % auf. Die für NaS-Gläser nach KLÖSS (2000) berechnete Dichte beträgt 2360 kg/m^3 , die in dieser Arbeit bestimmte Dichte liegt bei 2439 kg/m^3 und weist somit eine Abweichung von kleiner 4 % auf. Diese dürfte sich aus dem Messfehler ergeben.

Tabelle 4.1: Dichte von $An_{42}Di_{58}$, NCS und NaS bestimmt nach der Methode von Archimedes.

Name	$\rho[\text{kg/m}^3]$	$\pm[\text{kg/m}^3]$
AnDi4	2762	3
AnDi5	2766	3
AnDi6	2771	17
AnDi7	2753	6
Mittel $An_{42}Di_{58}$	2763	
NCS1	2512	12
NCS2	2475	13
NCS3	2512	12
NCS4	2483	12
NCS5	2468	12
NCS6	2473	13
NCS7	2462	12
NCS8	2463	12
NCS9	2474	12
NCS10	2480	12
NCS11	2468	12
Mittel NCS	2479	
NaS 1	2436	11
NaS 2	2418	12
NaS 3	2446	12
NaS 4	2452	12
NaS 5	2442	12
NaS 6	2448	12
NaS 7	2434	112
Mittel NaS	2439	

Kristalle

Die für den Magnetit unbekannter Herkunft in dieser Arbeit ermittelte Dichte liegt mit 5121 kg/m^3 und damit weist sie zu der in ANTHONY ET AL. (1997) angegebenen Dichte von 5175 kg/m^3 eine gute Übereinstimmung auf. Die für San Carlos Olivin bestimmte Dichte von 3340 kg/m^3 stimmt gut mit der angegeben bei JOACHIM (2008) ($3316 - 3332 \text{ kg/m}^3$) überein.

Tabelle 4.2: Dichte von Magnetit unbekannter Herkunft und Olivin aus San Carlos, Arizona bestimmt nach der Methode von Archimedes.

Name	$\rho[\text{kg/m}^3]$	$\pm[\text{kg/m}^3]$
Mgt 3	5129	1
Mgt 4	5146	2
Mgt 5	5155	4
AQ Mgt 1	5152	13
AQ Mgt 2	5119	13
AQ Mgt 3	5028	13
AQ Mgt 4	5113	15,
AQ Mgt 5	5123	13,
Mittel Magnetit	5121	
OL 03-1	3322	14
OL 03-2	3343	14
OL 03-3	3333	15
OL 15-1	3348	15
OL 15-2	3354	15
OL 15-3	3334	16
OL 15-4	3347	16
Mittel Olivin	3340	

4.3 H_2O -Gehalt: IR-Spektroskopie und Ergebnisse

Der Wassergehalt von silikatischen Schmelzen beeinflusst deren Verhalten in großem Maße. Vor allem die Viskosität unterliegt diesem starken Einfluss, sie sinkt bereits beim Vorhandensein von wenigen Gew-% Wasser dramatisch. Zahlreiche Autoren haben sich mit Wasser in silikatischen Schmelzen beschäftigt, z.B. SCHOLZE (1959), MYSEN (1977), STOLPER (1982) und MYSEN & CODY (2004).

4.3.1 IR-Spektroskopie

Das in dieser Arbeit verwendete BRUKER IFS88 FTIR Spektrometer war mit einer Globarstift-Lichtquelle und einem KBr Strahlteiler ausgestattet. Der Detektor war ein MCT-Detektor. Die Proben wurden als doppelseitig polierte Schiffe von 300 bis 500 μm Dicke aufbereitet. Die Dicken wurde mittels eines Mitutoyo Mikrometers mit einer Messgenauigkeit von $\pm 2\mu\text{m}$ gemessen. An das FTIR- Spektrometer war ein Mikroskop IR Scope II angeschlossen mittels dessen die Messbereiche auf den Proben ausgewählt wurden. Der Messbereich war durch eine Aperturblende auf $100 \cdot 100 \mu\text{m}^2$ minimiert. Für jedes Spektrum wurden 50 Scans akkumuliert.

Um den Wassergehalt von Schmelzen zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit die abgekühlten Schmelzen als Gläser mittels Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie untersucht. Es wird zwischen NIR (Nahinfrarot, 12800 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1}) und MIR (mittleres Infrarot, 4000 cm^{-1} bis 400 cm^{-1}) unterschieden. Je nach Wassergehalt, treten charakteristische Absorptionsbanden entweder im NIR (höhere Wassergehalte) oder MIR (niedrigere Wassergehalte ($< 1 \text{ Gew-}\%$)) auf. Da in dieser Arbeit ausschließlich Schmelzen ohne Zugabe von Wasser untersucht wurden, wurde ausschließlich im MIR gemessen. Die zur Berechnung verwendeten Dichten waren die in dieser Arbeit ermittelten.

Die Spektren der Haplobasalt-, NCS- und NaS- Gläser weisen wesentliche Unterschiede auf. Z.B. ist bei den NaS-Gläsern die Bande bei 2850 cm^{-1} viel ausgeprägter als bei den NCS-Gläsern. Und bei den Haplobasaltgläsern ist die Bande bei 2850 cm^{-1} nur sehr untergeordnet ausgebildet, im Vergleich zur Bande bei 3550 cm^{-1} .

Für die quantitative Wasserbestimmung von $An_{42}Di_{58}$ - Gläser wurde wie bei FANARA & BEHRENS (2011) beschrieben vorgegangen. Die Absorbanz der Bande bei 3550 cm^{-1} (Gesamt- H_2O) wurde gemessen und gegenüber dem Untergrund korrigiert. Die Untergrundkorrektur wurde gegen eine horizontale Basislinie durchgeführt. Für die quantitative Wasserbestimmung von NCS- und NaS- Schmelzen wurde die Absorbanz der Bande bei 2850 cm^{-1} (OH-Streckschwingung) und der Bande bei 3550 cm^{-1} (Gesamt- H_2O) gemessen. Die Wasserkonzentration c_{H_2O} in Gew-% wurde mittels des Zweibandenmodells von SCHOLZE (1959) und BEHRENS & STUKE (2003) nach dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$c_{H_2O} = \frac{100 \cdot M_{H_2O}}{\rho \cdot d} \cdot \left(\frac{A_{3550}}{\epsilon_{3550}} + \frac{A_{2850}}{\epsilon_{2850}} \right) \quad (4.2)$$

berechnet. Dabei sind M_{H_2O} die molare Masse von H_2O in g/mol, ρ die Dichte der Probe in kg/m^3 , d die Probendicke in cm, A die Absorbanz bei 3550 cm^{-1} bzw. 2850 cm^{-1} und ϵ die molaren Absorptionskoeffizienten in $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Als Extinktionskoeffizienten wurde für $An_{42}Di_{58}$ $\epsilon_{3550} = 55,9l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (nach FANARA & BEHRENS (2011)) verwendet. Für NCS und NaS wurden die von SCHOLZE (1959) ermittelten Werte für $\epsilon_{2850} = 112,5l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ und für $\epsilon_{3550} = 70l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ verwendet. Die Basislinie wurde relativ zu Absorbanz bei 4000 cm^{-1} als horizontal verlaufende Linie angenommen.

4.3.2 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Wassergehalte der verwendeten Schmelzen dargestellt und diskutiert. Alle Wassergehalte wurden mittels FTIR an Hand der Spektren gemessen im MIR ermittelt.

Haplobasalt

In der Abbildung 4.3 sind beispielhaft MIR Absorptionsspektren für $An_{42}Di_{58}$ verwendet bei 1 atm im offenen Tiegel und für $An_{42}Di_{58}$ verwendet im Piston Zylinder bei 1 GPa dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der Peak für den Versuch im Piston Zylinder deutlich ausgeprägter ist als für den Versuch im offenen System bei 1 atm. In der Tabelle 4.3 sind die berechneten Wassergehalte für $An_{42}Di_{58}$ verwendet im Pis-

ton Zylinder und im offenen System angegeben. Die Werte liegen zwischen 0,023 und 0,082 Gew-% Wasser für die Proben, die im Piston Zylinder verwendet wurden. Das Glas, dass im offenen System verwendet wurde, hat einen Wassergehalt von nur 0,005 Gew-%. Die Proben, die in geschlossenen Platinkapseln im Piston Zylinder verwendet wurden, weisen damit etwa um den Faktor 10 höhere Wassergehalte auf als die aus dem offenen System. In den geschlossenen Platinkapseln war unterhalb der Glas- und Olivinzyylinder ein Graphitzylinder eingesetzt. Dieser Graphitzylinder wurde vor dem Einsetzen in die Kapseln nicht vorgetrocknet und an ihm könnte Oberflächenwasser aus der Raumluft angehaftet gewesen sein. Die Freisetzung dieses Wassers könnte die Ursache für die erhöhten Wassergehalte bei den Piston-Proben sein.

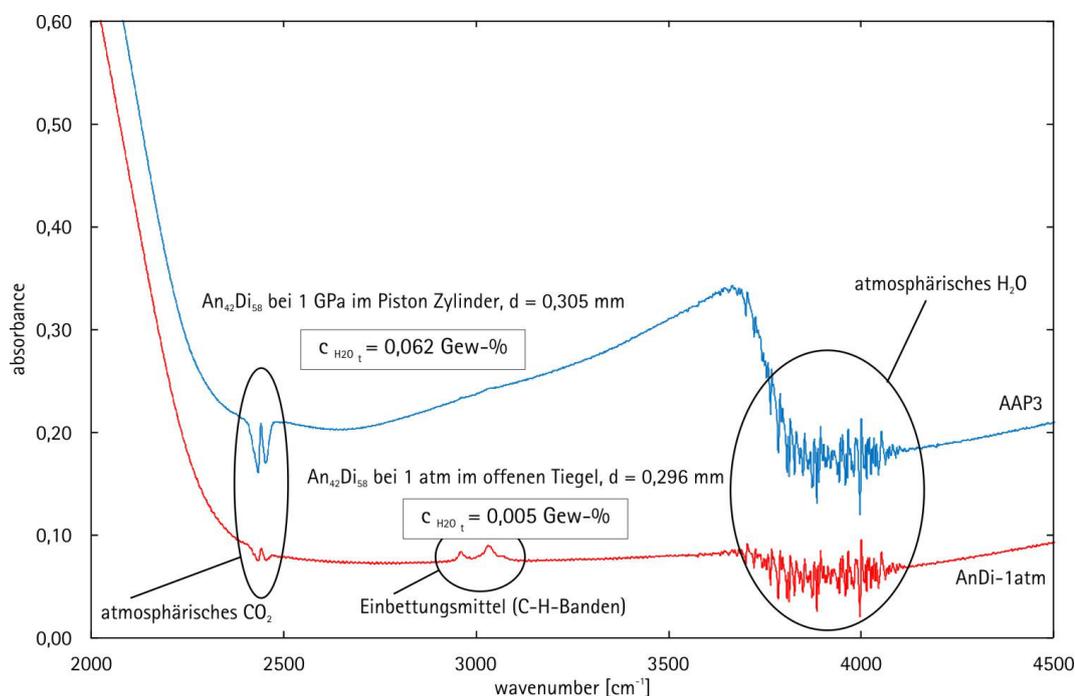


Abbildung 4.3: MIR Absorptionsspektren beispielhaft für $An_{42}Di_{58}$ verwendet bei 1 atm im offenen Tiegel und für $An_{42}Di_{58}$ verwendet im Piston Zylinder bei 1 GPa. Die Spektren wurden mit einem Versatz dargestellt, um eine bessere Erkennbarkeit zu gewährleisten.

NCS und NaS

Die NCS- und NaS-Schmelzen dieser Arbeit wurden ohne Zugabe von Wasser synthetisiert. Für die Experimente zur diffusiven Kristallauflösung wurden die Schmelzen zusammen mit Kristallen in Platinkapseln eingeschweißt und die Experimente in ei-

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung mittels FTIR für $An_{42}Di_{58}$ -Gläser nach Experimenten in offenen Tiegeln bei 1 atm (AnDi-1atm) und nach Experimenten in geschlossenen Pt-Kapseln bei 500 MPa bzw. 1 GPa in einem Piston Zylinder (AAPx).

Name	A3550	d [cm]	c_{H_2O} [Gew-%]
AAP2	0,189	0,0292	0,082
AAP3	0,181	0,0305	0,062
AAP4	0,078	0,0301	0,035
AAP7	0,051	0,0294	0,023
AAP8	0,151	0,0302	0,060
AAP9	0,094	0,0295	0,035
AnDi-1atm	0,009	0,0296	0,005

ner IHPV unter intrinsischen Bedingungen durchgeführt. Die Wassergehalte der Gläser sind in der Tabelle 4.4 angegeben. Die Wassergehalte der NCS - Gläser, gemessen nachdem sie in den IHPV-Experimenten verwendet wurden, liegen bei 0,5 bis 0,7 Gew-%. Die Gläser der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung befanden sich während der Experimente in offenen Tiegeln und somit bestand ein offenes System. Die Wassergehalte dieser Proben liegen bei max. 0,02 Gew-%.

Die in dieser Arbeit beobachteten hohen Wassergehalte von bis zu 0,7 Gew-% bei IHPV-Proben wurden von STELLING (2009) nicht beschrieben. Mögliche Ursache dieser hohen Wassergehalte ist die H_2 - Diffusion während des Experiments in die Platinkapsel hinein, die speziell bei hohen Temperaturen eine gute Durchlässigkeit für H_2 aufweist. Die Ursache dafür ist, dass Wasserstoff auf Grund seiner Ordnungszahl 1 den kleinsten Atomradius und die kleinste Atommasse aller Elemente des Periodensystems aufweist und somit als Molekül leicht durch Feststoffatomgitter hindurch diffundieren kann. Durch die Präsenz von H_2 innerhalb der Platinkapsel kann die Reaktion $Fe_3O_4 + H_2 \rightarrow 3FeO + H_2O$ ablaufen, wobei in der Schmelze gelöstes Fe^{3+} reduziert wird und dabei Wasser gebildet wird. Die Menge an Wasser, die dadurch gebildet werden kann ist allerdings gering. Außerdem kann oberflächlich anhaftendes Wasser auf den Probenzylindern eine weitere Quelle für den im Vergleich zu den Gläsern, die bei Versuchen im offenen System verwendet wurden, erhöhten Wassergehalt sein. Um diesen Einfluss zu minimieren, wurde die Probe NCS-IHPV-IHMG-8 nach dem Einsetzen der Proben bei 400 °C im Kammerofen 1 h gelagert und dann umgehend

verschlossen. Der Unterschied der Wassergehalte der nicht vorgetrockneten Proben im Vergleich zu der vorgetrockneten ist allerdings innerhalb der Schwankungsbreite der Messungen.

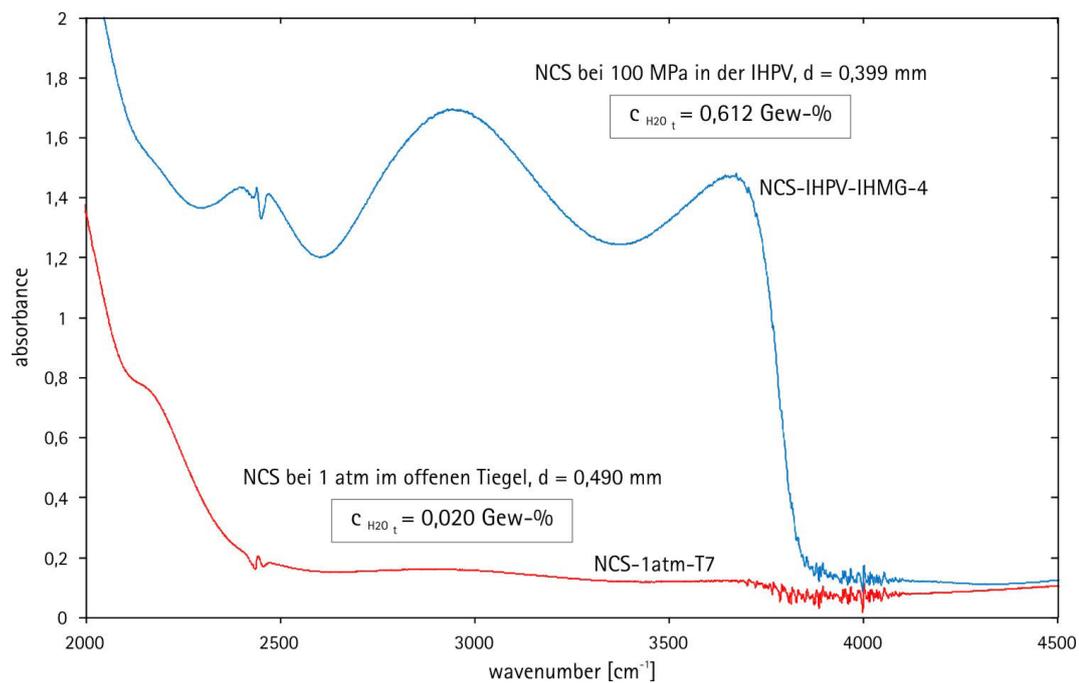


Abbildung 4.4: MIR Absorptionsspektren beispielhaft für NCS verwendet bei 1 atm im offenen Tiegel und für NCS verwendet in der IHPV bei 100 MPa. Die Spektren wurden mit einem Versatz dargestellt, um eine bessere Erkennbarkeit zu gewährleisten.

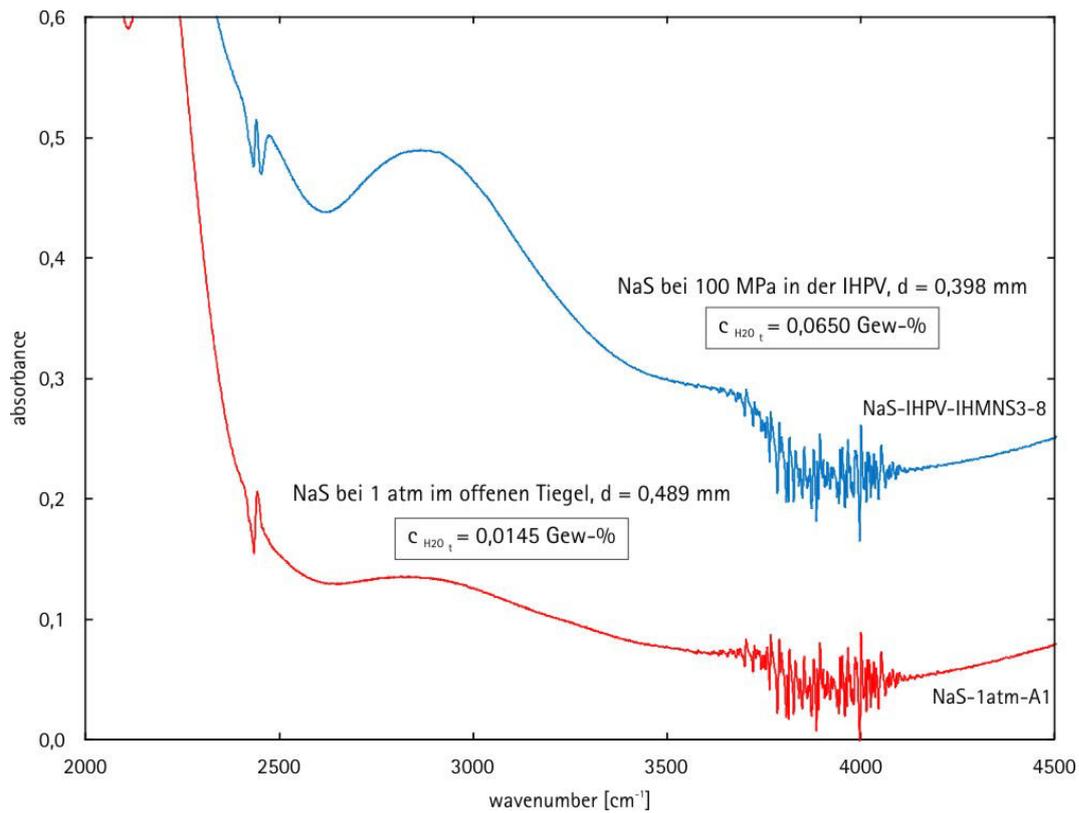


Abbildung 4.5: MIR Absorptionsspektren beispielhaft für NaS nach einem Experiment bei 1 atm im offenen Tiegel und für NaS nach einem Experiment in der IHPV bei 100 MPa. Die Spektren wurden mit einem Versatz dargestellt, um eine bessere Erkennbarkeit zu gewährleisten.

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Wassergehaltsbestimmung mittels FTIR für NCS- und NaS-Gläser nach Experimenten in offenen Tiegelrn bei 1 atm und nach Experimenten in geschlossenen Pt-Kapseln bei 100 MPa in einer IHPV. Als Dichte ρ wurden für NCS 2479 kg/m^3 und für NaS 2439 kg/m^3 bestimmt, siehe Kapitel 4.2.2

Name	A3550	A2850	d [cm]	c_{H_2O} [Gew-%]
NCS-1 atm-K4	0,018	0,039	0,0497	0,010
NCS-1 atm-T1	0,040	0,060	0,0492	0,015
NCS-1 atm-T2	0,022	0,046	0,0496	0,010
NCS-1 atm-T3	0,025	0,049	0,0498	0,012
NCS-1 atm-T4	0,040	0,071	0,0497	0,016
NCS-1 atm-T5	0,033	0,070	0,0495	0,016
NCS-1 atm-T7	0,041	0,080	0,0490	0,020
NCS-1 atm-K3	0,014	0,042	0,0483	0,009
NCS-IHPV-IHMG-3	1,574	1,915	0,0410	0,599
NCS-IHPV-IHMG-4	1,410	1,631	0,0399	0,612
NCS-IHPV-IHMG-5	1,387	1,678	0,0402	0,655
NCS-IHPV-IHMG-6	1,630	1,941	0,0404	0,727
NCS-IHPV-IHMG-7	1,024	1,306	0,0408	0,468
NCS-IHPV-IHMG-8	1,383	1,733	0,0398	0,516
NaS-1atm-A1	0,021	0,086	0,0489	0,015
NaS-1atm-A2	0,032	0,070	0,0492	0,013
NaS-1atm-A3	0,014	0,068	0,0489	0,014
NaS-1atm-A4	0,017	0,072	0,0489	0,014
NaS-1atm-A5	0,034	0,115	0,0489	0,017
NaS-1atm-A6	0,011	0,061	0,0486	0,011
NaS-1atm-B1	0,010	0,060	0,0485	0,011
NaS-1atm-B2	0,019	0,086	0,0485	0,015
NaS-1atm-B3	0,025	0,079	0,0485	0,015
NaS-1atm-B4	0,012	0,066	0,0490	0,011
NaS-IHPV-IHMNS3-8	0,062	0,264	0,0398	0,065
NaS-IHPV-IHONS3-3	0,078	0,334	0,0395	0,066

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion der Experimente zur diffusiven Kristallauflösung

Um die Theorie zur konvektive Kristallauflösung zu testen, werden diffusive Kristallauflösungsversuche benötigt. Die Konzentration am Kontakt Schmelze/Kristall C_0 sowie die Diffusionskoeffizienten D der prozesskontrollierenden Komponenten können so bestimmt werden. Im Folgenden sind die Ergebnisse der Experimente zur diffusiven Kristallauflösung dargestellt. Dabei erfolgt eine Unterscheidung nach den verwendeten Schmelzen mit denen die Experimente durchgeführt wurden. Zunächst wurde mit der Zusammensetzung 42% Anorthit und 58% Diopsid eine Schmelze gewählt, die vergleichbar mit einem eisenfreien Basalt, einem Haplobasalt ist. Des Weiteren wurden mit NCS (16 Na_2O , 10 CaO , 74 SiO_2) und NaS (15-20 Na_2O , 80-85 SiO_2) zwei einfache Schmelzsysteme gewählt.

5.1 Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze

Zur diffusiven Olivinauflösung in trockener Haplobasaltschmelze wurden in dieser Arbeit Experimente mit zylindrischen Proben zum einen in einem Piston Zylinder bei Drücken von 1 GPa bzw. 500 MPa und zum anderen in der IHPV bei einem Druck von 200 MPa bzw. 500 MPa durchgeführt. Es wurden sieben erfolgreiche Versuche im

Piston Zylinder und sechs erfolgreiche Versuche in der IHPV durchgeführt.

In der Tabelle 5.1 sind alle erfolgreich durchgeführten Experimente dargestellt. Alle mit *AAP* benannten Experimente wurden in einem Piston Zylinder durchgeführt und alle mit *IHOWT* benannten in einer IHPV.

Nach den Experimenten wurden die Proben mit Epoxidharz getränkt und Dünnschliffe hergestellt.

Tabelle 5.1: Experimente und ermittelte Diffusionskoeffizienten (D in m^2/s) für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze.

Name	App.	T [°C]	T [K]	Ti [K]	t [s]	P [MPa]	log D Ca	Fehler	log D Mg	Fehler	log D Fe	Fehler	log D Al	Fehler
AAP8	P. Z.	1450 ± 5	1723	1743	600	1055 ± 10	-10,04	0,05	-10,33	0,03	-10,18	0,05	-10,57	0,03
AAP4	P. Z.	1500 ± 3	1773	1789	150	1055 ± 10	-9,82	0,12	-10,18	0,04	-9,91	0,04	-10,45	0,04
AAP3	P. Z.	1500 ± 3	1773	1793	300	1055 ± 10	-9,85	0,03	-10,08	0,03	-9,86	0,04	-10,32	0,03
AAP2	P. Z.	1500 ± 3	1773	1793	600	1055 ± 10	-10,08	0,03	-10,31	0,03	-10,05	0,04	-10,56	0,03
AAP9	P. Z.	1550 ± 2	1823	1843	150	1055 ± 10	-9,75	0,03	-9,91	0,03	-9,84	0,04	-10,17	0,04
AAP7	P. Z.	1500 ± 6	1773	1791	150	525 ± 10	-9,93	0,04	-10,15	0,03	-9,99	0,04	-10,40	0,04
AAP6	P. Z.	1500 ± 7	1773	1792	300	525 ± 10	-9,96	0,03	-10,24	0,03	-10,08	0,03	-10,46	0,03
IH0WT-5 P1	IHPV	1330 ± 5	1603		5570	200	-10,07	0,13	-10,72	0,04	n.m.		-11,04	0,05
IH0WT-5 P2	IHPV	1350 ± 15	1623		6103	200	-9,89	0,16	-10,71	0,04	n.m.		-11,04	0,10
IH0WT-6 P1	IHPV	1350 ± 15	1623		3774	200	-10,12	0,14	-10,36	0,04	n.m.		-10,76	0,05
IH0WT-6 P2	IHPV	1350 ± 15	1623		2808	200	-9,75	0,15	-10,47	0,03	n.m.		-10,76	0,03
IH0WT-7 P1	IHPV	1400 ± 6	1673		714	200	-9,84	0,10	-10,17	0,04	n.m.		-10,51	0,05
IH0WT-7 P2	IHPV	1450 ± 15	1723		714	200	-9,73	0,10	-10,32	0,03	n.m.		-10,57	0,03
IH0WT-8 P1	IHPV	1400 ± 6	1673		2808	200	-10,29	0,06	-10,25	0,03	n.m.		-10,34	0,04
IH0WT-8 P2	IHPV	1450 ± 15	1723		714	200	-10,03	0,07	-10,33	0,03	n.m.		-10,50	0,04
IH0WT-9 P1	IHPV	1450 ± 15	1723		714	200	-9,35	0,10	-9,47	0,04	n.m.		-9,64	0,05
IH0WT-9 P2	IHPV	1450 ± 15	1723		714	200	-9,36	0,09	-9,61	0,03	n.m.		-9,85	0,04
IH0WT-9 P3	IHPV	1450 ± 15	1723		714	200	-9,52	0,13	-9,69	0,04	n.m.		-9,93	0,05
IH0WT-11 P1	IHPV	1450 ± 12	1723		714	500	-9,85	0,05	-10,03	0,03	-10,08	0,04	-10,27	0,04
IH0WT-11 P2	IHPV	1450 ± 12	1723		714	500	-9,76	0,05	-10,01	0,03	-10,03	0,04	-10,28	0,04

t = Haltezeit bei der angegebenen Temperatur

Ti = berechnete Temperatur an der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze

App. = Apparat, in der die Experimente durchgeführt wurden, P. Z. = Piston Zylinder

n.m. = nicht bestimmbar

Abbildung 5.1 a) zeigt die auffichtmikroskopische Aufnahme eines Dünnschliffes von einer aufgeschnittenen Kapsel nach erfolgreichem Versuch im Piston Zylinder. Es ist eine Platinkapsel zu sehen, in die ein Olivinzyylinder unter einen Haplobasaltglaszylinder mit einem Graphitzylinder als Füllmaterial eingeschweißt wurde. Die Kapsel ist umgeben von einer Magnesiumoxidhülle in, der das D-Typ Thermoelement steckt, dessen Spitze nah an der Kapseloberfläche positioniert ist.

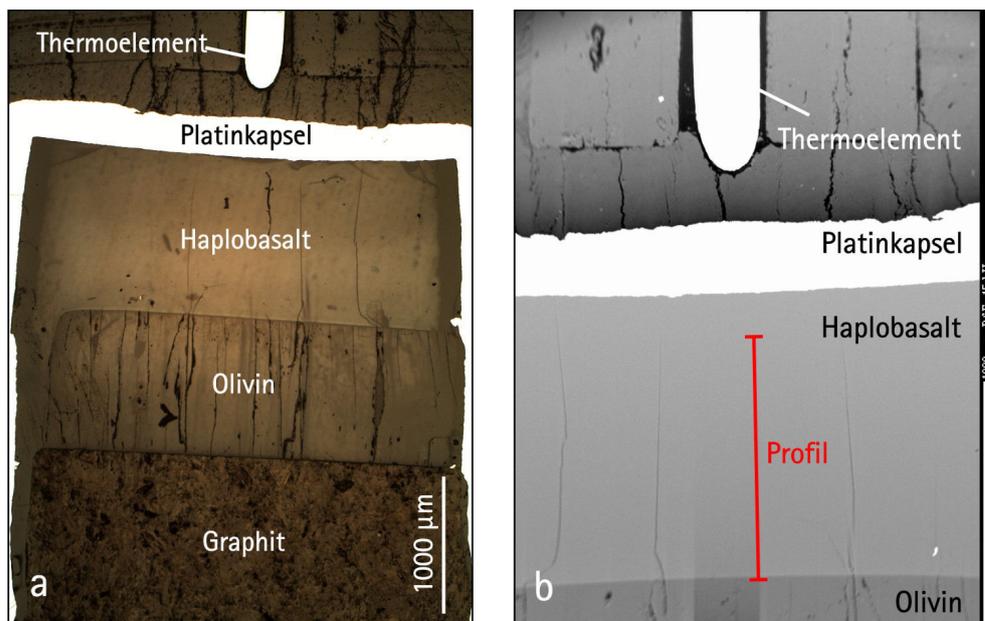


Abbildung 5.1: a) Die auffichtmikroskopische Aufnahme einer aufgeschnittenen Kapsel nach erfolgreichem Versuch in einem Piston Zylinder für das Beispiel der Probe AAP6 (1500°C, 525 MPa, 300 s). Es ist die Platinkapsel zu sehen, in die ein Olivinzyylinder unter einen Haplobasaltglaszylinder mit einem Graphitzylinder als Füllmaterial eingeschweißt wurde. Die Kapsel ist umgeben von einer Magnesiumoxidhülle in, der das D-Typ Thermoelement steckt, dessen Spitze nah an der Kapseloberfläche positioniert ist. b) Eine BSE-Aufnahme der selben Probe. Die Lage des mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofils ist durch die rote Linie gekennzeichnet.

In der Abbildung 5.2 sind exemplarisch für die Proben AAP8 (1450°C, 600 s, 1 GPa), AAP4 (1500°C, 150 s, 1 GPa), AAP3 (1500°C, 300 s, 1 GPa) und AAP9 (1550°C, 150 s, 1 GPa) BSE- Bilder dargestellt. Die glatt verlaufenden Grenzflächen zwischen dem Olivin und der Haplobasaltschmelze sind jeweils zu erkennen. Alle dunklen Risse sind nicht mit Schmelze gefüllt und daher wird angenommen, dass sie nach dem Versuch bei der Druckentlastung entstanden sind. In Abbildung 5.2 d) ist zu erkennen, dass am linken Rand des Olivins ein Stück des Olivins abgebrochen ist und

der Spalt mit Schmelze gefüllt ist. Außerdem ist zu erkennen, dass sich in der Haplobasaltschmelze keine Kristalle gebildet haben. In der Abbildung 5.3 sind exemplarisch zwei BSE-Bilder der Versuche IH0WT-9 (1450°C, 600 s, 200 MPa) und IH0WT-11 (1450°C, 600 s, 500 MPa) dargestellt. Bei den Experimenten zur Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze in der IHPV sind ebenfalls alle Versuchsprodukte frei von in der Schmelze gebildeten Kristallen und weisen glatte Grenzflächen zwischen Kristall und Schmelze auf.

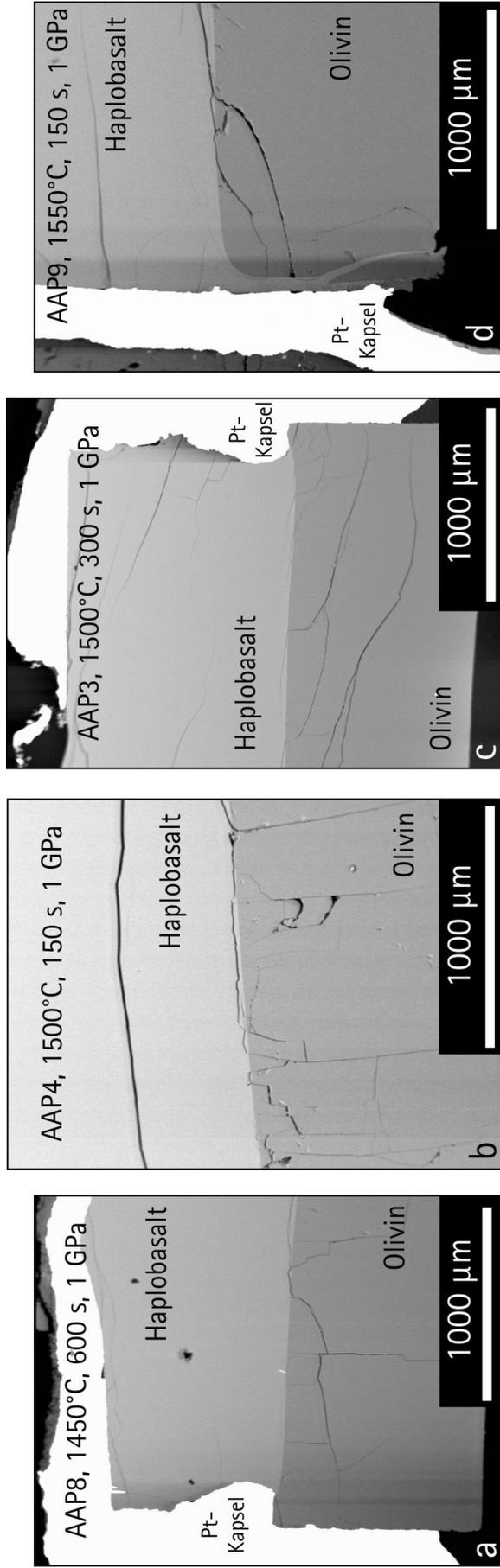


Abbildung 5.2: a) BSE - Bild der Probe AAP8 (1450°C, 600s, 1GPa), b) BSE - Bild der Probe AAP4 (1500°C, 150s, 1GPa), c) BSE - Bild der Probe AAP3 (1500°C, 300s, 1GPa) und d) BSE - Bild der Probe AAP9 (1550°C, 150s, 1GPa). Alle dunklen Risse sind nicht mit Schmelze gefüllt und daher wird angenommen, dass sie nach dem Versuch bei der Druckentlastung entstanden sind. In d) ist zu erkennen, dass am linken Rand des Olivins ein Stück des Olivins abgebrochen ist und der Spalt mit Schmelze gefüllt ist.

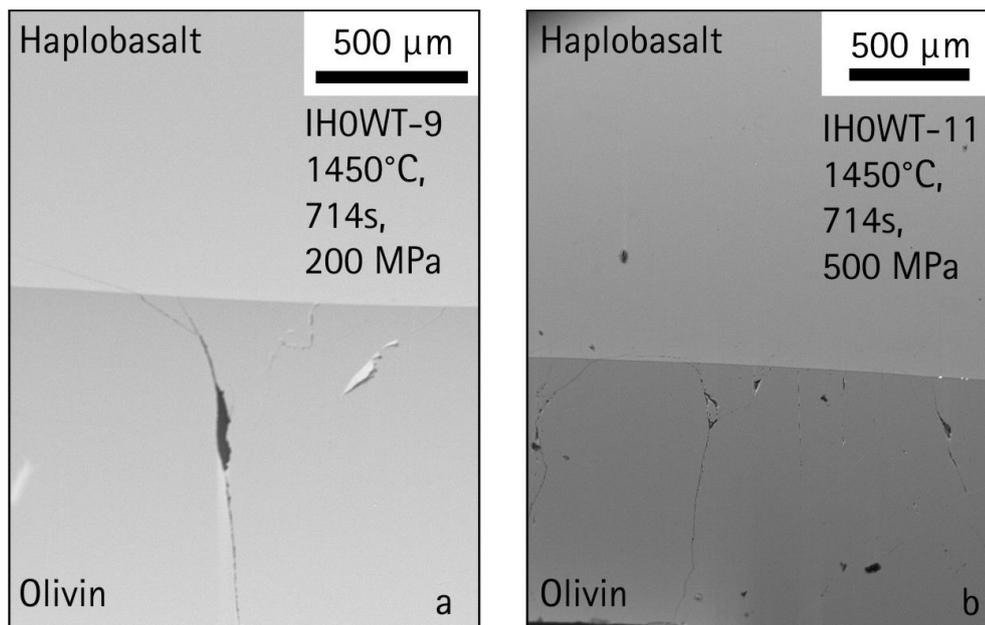


Abbildung 5.3: a) BSE - Bild der Probe IH0WT-9(1450°C, 600s, 200 MPa) und b) BSE - Bild der Probe IH0WT-11 (1450°C, 600s, 500 MPa), Alle dunklen Risse sind nicht mit Schmelze gefüllt und daher wird angenommen, dass sie nach dem Versuch bei der Druckentlastung entstanden sind.

Mittels der EMPA wurden Konzentrationsprofile über die Proben ausgehend vom Olivinkristall gemessen. In der Abbildung 5.5 sind exemplarisch für die Probe AAP6 (1500°C, 525 MPa, 300 s) die Konzentrationsprofile von allen in der Schmelze vorliegenden Komponenten dargestellt. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasaltschmelze rechts. Es ist gut zu erkennen, dass MgO und FeO aus dem Kristall in die Schmelze gelöst werden. Al_2O_3 ist lediglich in der Schmelze und nicht im Kristall vorhanden und weist nah am Kristall eine geringere Konzentration auf als in der Schmelze weiter vom Kristall entfernt. Die Konzentrationsabnahme von Al_2O_3 wird nah am Kristall (bis etwa $200\mu m$ in die Schmelze hinein) durch die Zunahme der MgO - und FeO - Konzentration kompensiert. Die CaO - und SiO_2 -Konzentrationen steigen zwischen der Grenzfläche zum Kristall bis $50\mu m$ in der Schmelze leicht an und weisen ihr Konzentrationsminimum etwa bei $50\mu m$ auf. Dieses Verhalten ist bergauf- oder auch Uphill-Diffusion. Auch Al_2O_3 weist innerhalb der ersten $50\mu m$ in der Schmelze dieses Verhalten auf.

In der Tabelle 5.2 sind alle ermittelten Grenzflächenkonzentrationen C_0 für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze angegeben.

Die gemessenen Konzentrationsprofile wurden mit dem Programm *TableCurve2D*

Tabelle 5.2: Grenzflächenkonzentrationen C_0 für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze.

Name	C_0 <i>CaO</i> Gew-%	C_0 <i>MgO</i> Gew-%	C_0 <i>FeO</i> Gew-%	C_0 <i>Al₂O₃</i> Gew-%
AAP8	19,9	19,5	1,3	10,75
AAP4	19,0	22,0	1,15	9,8
AAP3	19,0	23,0	1,15	9,5
AAP2	19,0	22,0	1,1	9,7
AAP9	17,3	25,0	1,35	8,7
AAP7	17,8	24,3	1,7	8,6
AAP6	18,3	23,5	1,8	9,0
IH0WT-5 P1	22,3	15,5	0,55	12,5
IH0WT-5 P2	22,4	15,5	0,45	12,5
IH0WT-6 P1	21,3	16,8	0,48	11,7
IH0WT-6 P2	22,0	17,5	0,65	11,7
IH0WT-7 P1	21,1	17,8	0,75	11,1
IH0WT-7 P2	21,1	18,1	0,79	11,5
IH0WT-8 P1	18,9	21,5	0,75	10,3
IH0WT-8 P2	19,0	23,6	0,85	8,9
IH0WT-9 P1	20,6	19,2	0,58	10,75
IH0WT-9 P2	20,5	18,8	0,69	10,9
IH0WT-9 P3	20,8	18,5	0,67	10,8
IH0WT-11 P1	19,6	19,5	1,2	10,5
IH0WT-11 P2	19,9	20,1	1,05	10,3

mit Hilfe eines Error-Funktion-Fits gefittet. Dabei wurden die Punkte im Bereich bis $50\mu\text{m}$ ausgeschlossen. Nach CRANK (1980) kann unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten eine spezielle Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes verwendet werden um die Konzentrationsprofile zu fitten. Die verwendete Fitgleichung entspricht der Gleichung 2.20 und wird in der Form $y = a + b \cdot (1 - \text{erf}((x - L)/c)) / (1 - \text{erf}(-L/c))$ verwendet. Dabei ist $a = C_\infty$, $b = C_0 - C_\infty$ und $c = \sqrt{4 \cdot D \cdot t}$ und L der Rückgang der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze. Die Messung des Rückgangs der Grenzfläche L ist in der Abbildung 5.4 skizziert. In der Abbildung 5.7 sind exemplarisch für die Probe AAP6 (1500°C , 525 MPa , 300 s) die Konzentrationsprofile und die Fitkurven dargestellt. Die Fitdaten und gemessenen L -Werte sind im Anhang (B.1) zu finden. Nicht für alle Versuche ließ sich der Rückgang der Grenzfläche messen. Bei den Experimenten, die in der IHPV durchgeführt wurden, war dies nicht möglich. Die für die Experimente gemessenen Konzentrationsprofile wurden mit der Gleichung $y = a + b \cdot (1 - \text{erf}((x)/c))$ gefittet. Da der FeO_{tot} -Gehalt im Olivin gering ist und daher max. 2 Gew-% FeO_{tot} in die zuvor eisenfreie Haplobasaltschmelze aufgelöst wurden, konnte für die Fits von FeO_{tot} eine Fitgleichung mit nur zwei Parametern verwendet werden ($y = a \cdot (1 - \text{erf}((x)/b))$ mit $b = \sqrt{4 \cdot D \cdot t}$). Die Diffusionsprofile weisen nicht exakt den Verlauf einer Error-Funktionskurve auf. Besonders nahe am Kontakt zum Kristall sind von einer Error-Funktion abweichende Profilverläufe zu erkennen. In beiden Proben der Abbildung B.2 sind z.B. bei den Profilen für MgO und CaO in den ersten $50\mu\text{m}$ Krümmungen in den Profilen in Richtung niedrigerer Konzentration (MgO) bzw. höherer Konzentration (CaO) zu sehen. Die Diffusionsprofile weichen leicht von denen für einfaches Diffusionsverhalten ab. Mögliche Ursachen können sein, dass die Diffusion einer Komponente an die Diffusion einer anderen Komponente gekoppelt ist, d.h. es liegt Multikomponentendiffusion vor. Außerdem ändern sich wesentliche Eigenschaften wie die Viskosität der Schmelze während der Diffusion. Weiterhin können bei der Abkühlung der Proben retrograde Prozesse auftreten und die Diffusionsprofile überlagern. Beim Abkühlen der Proben nimmt die FeO_{tot} - oder MgO -Löslichkeit in der Schmelze ab. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten können daher eher als 0. Näherung betrachtet werden und es handelt sich um effektive Diffusionskoeffizienten. Die Übertragbarkeit auf andere Systeme ist nur möglich, wenn die Rahmenbedingungen ähnlich zu denen sind, die in den in dieser

Arbeit durchgeführten Experimenten vorlagen.

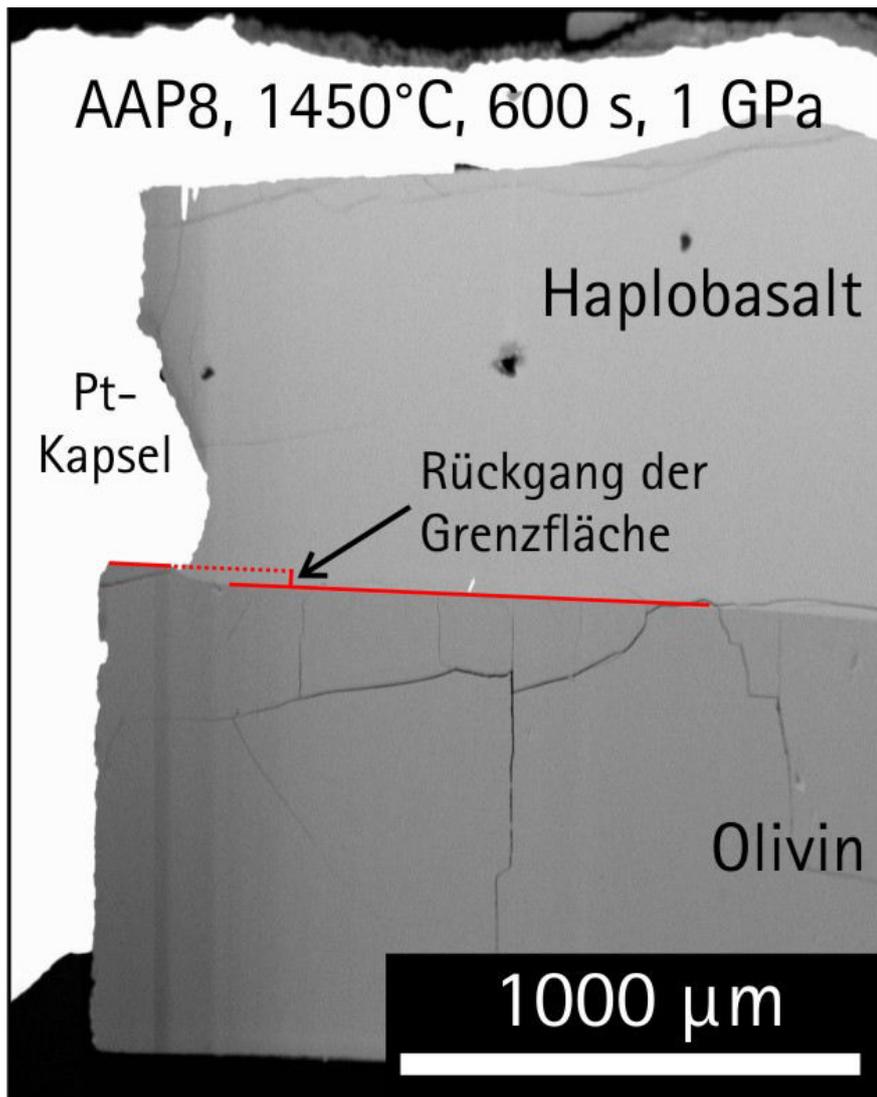


Abbildung 5.4: Die Messung des Rückgangs der Grenzfläche (L) zwischen Kristall und Schmelze aus den mit der EMPA erstellten BSE-Bildern, hier exemplarisch für die Probe AAP8 (1450°C, 600s, 1GPa).

In der Abbildung Abbildung 5.9 sind die ermittelten logarithmierten Diffusionskoeffizienten ($\log D$) für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasalt aufgetragen gegen die reziproke Temperatur ($1000/T$ [K]) dargestellt. Zusätzlich sind die mittels der Eyring Beziehung abgeschätzten $\log D$ Werte als Gerade eingetragen. Die Abbildung 5.10 zeigt für alle in der IHPV bei 200 MPa durchgeführten Experimente die berechneten Diffusionskoeffizienten.

Es ist zu erkennen, dass bei allen Experimenten im Piston Zylinder Al am langsamsten diffundiert und die Diffusionskoeffizienten unterhalb der Eyring-Diffusivität lie-

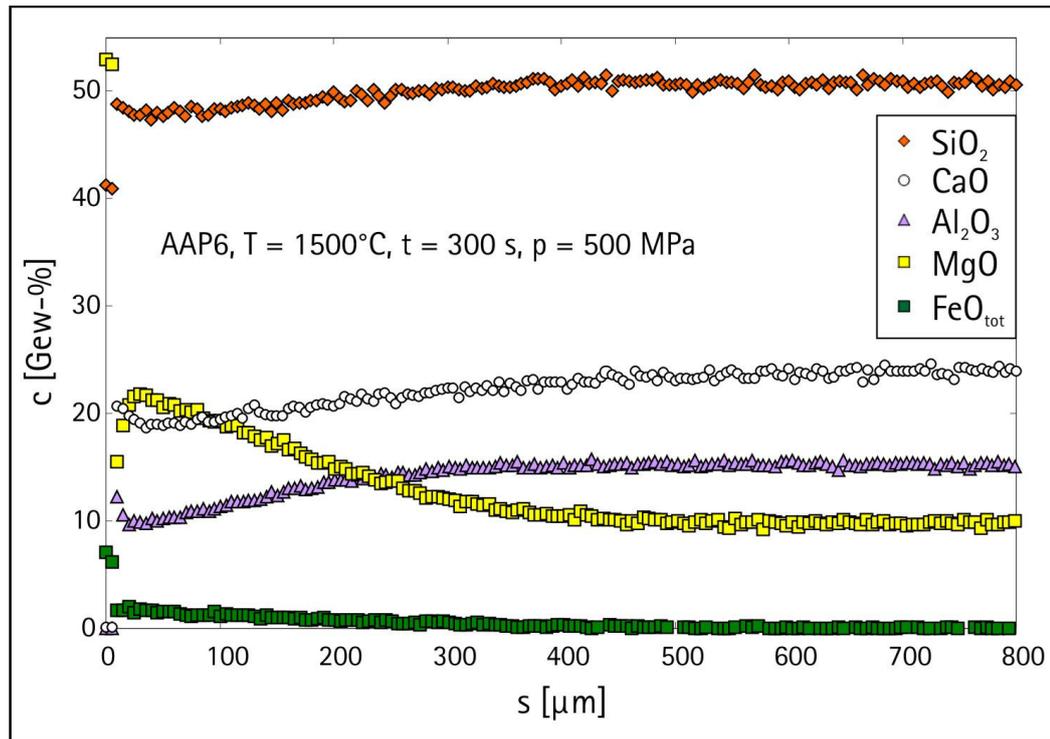


Abbildung 5.5: Die für die Probe AAP6 (1500°C, 300 s, 525 MPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Die Grenzfläche zwischen Olivin und Schmelze liegt bei $s = 0 \mu\text{m}$ und die Haplobasaltschmelze bei $s > 0 \mu\text{m}$.

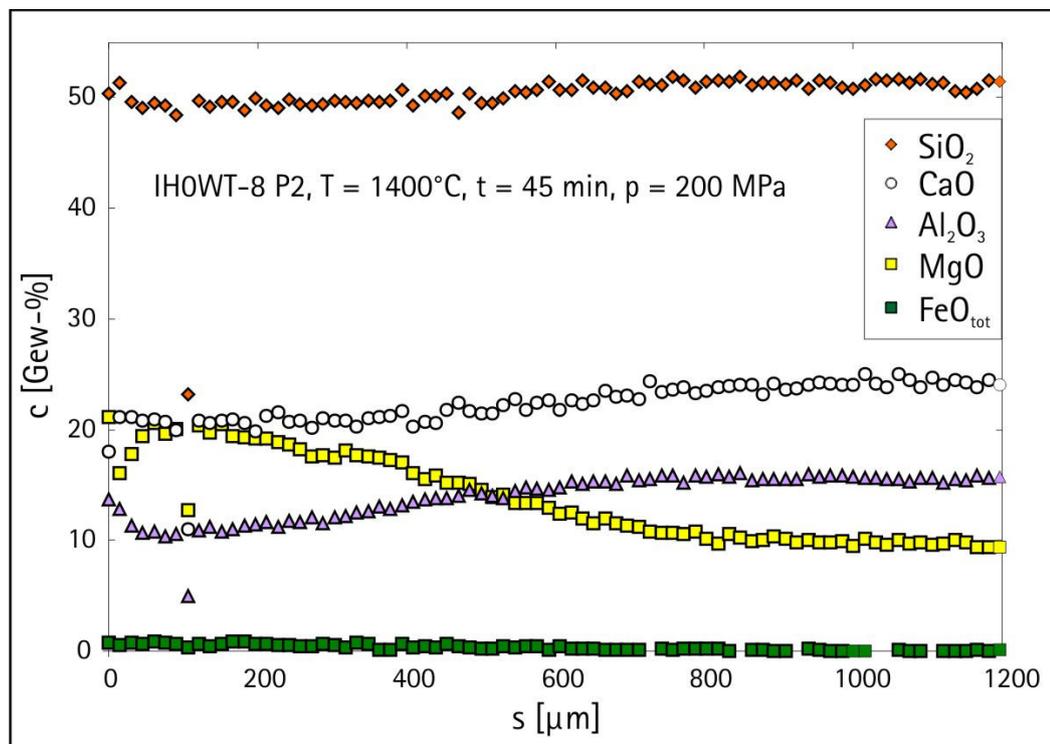


Abbildung 5.6: Die für die Probe IH0WT-8 (1400°C, 45 min, 200 MPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Die Grenzfläche zwischen Olivin und Schmelze liegt bei $s = 0 \mu\text{m}$ und die Haplobasaltschmelze bei $s > 0 \mu\text{m}$.

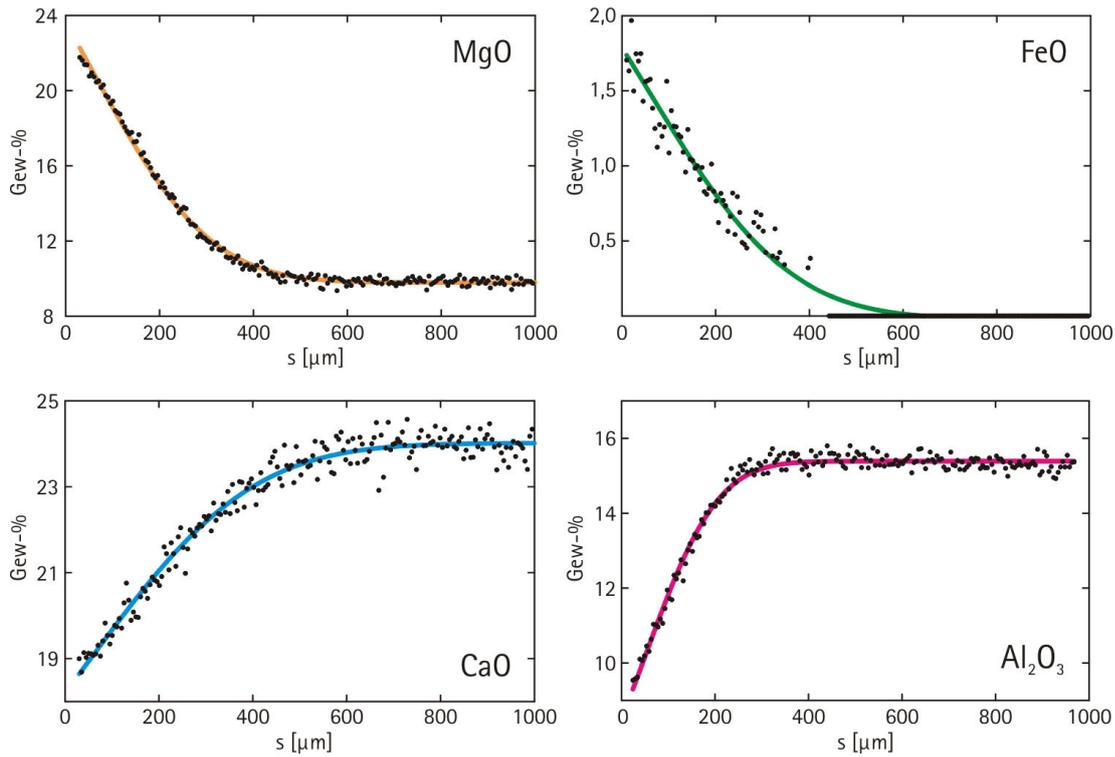


Abbildung 5.7: Gemessene Konzentrationsprofile der Oxide MgO , FeO_{tot} , CaO und Al_2O_3 für das Beispiel der Probe AAP6 ($1500^{\circ}C$, 525 MPa , 300 s). Die farbigen Kurven stellen die Fitresultate dar. Die Grenzfläche zwischen Olivin und Schmelze liegt bei $s = 0\ \mu\text{m}$ und die Haplobasaltschmelze bei $s > 0\ \mu\text{m}$.

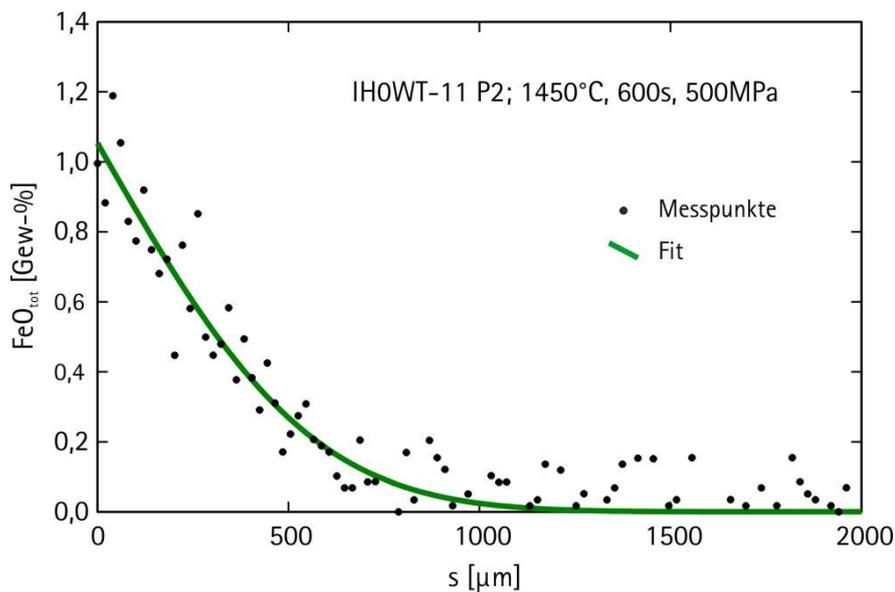


Abbildung 5.8: Gemessenes Konzentrationsprofil für FeO_{tot} für das Beispiel der Probe IH0WT-11, Profil 2 ($1450^{\circ}C$, 600 s , 500 MPa). Die grüne Kurve stellt das Fitresultat dar. Die Grenzfläche zwischen Olivin und Schmelze liegt bei $s = 0\ \mu\text{m}$ und die Haplobasaltschmelze bei $s > 0\ \mu\text{m}$.

gen. Die Diffusionskoeffizienten für Mg weisen in etwa die gleichen Werte auf wie die nach der Eyring-Beziehung abgeschätzten Diffusivitäten. Fe diffundiert schneller und weist Diffusionskoeffizienten höher als die nach der Eyring-Beziehung abgeschätzten Diffusivitäten auf. Die höchsten Diffusionskoeffizienten wurden für Ca berechnet. Sie liegen etwa 0,3 log-Einheiten oberhalb der Eyring-Diffusivität. Beim Vergleich mit der nach der Eyring-Gleichung abgeschätzten Diffusivität ist zu beachten, dass es einen systematischen Fehler geben kann da die Sprungdistanz λ nicht genau bekannt ist und die Viskositätsdaten nicht für exakt die gleiche Schmelze bei exakt den gleichen Bedingungen bestimmt wurden.

Bei der Betrachtung der berechneten Diffusionskoeffizienten für die Experimente in der IHPV fällt auf, dass besonders für Fe die Werte für mehrere Profile innerhalb einer Probe um bis zu einer log-Einheit auseinander liegen. Das Fitten der Konzentrationsprofile war auf Grund der geringen FeO_{tot} -Konzentration und schwankender Messwerte nur bei einer Probe (IH0WT-11) sinnvoll. In Abbildung 5.8 ist das Konzentrationsprofil P2 für FeO_{tot} der Probe IH0WT-11 und die Fitkurve zu sehen. Daher sind nur die Diffusionskoeffizienten für die beiden Profile der Probe IH0WT-11 in der Abbildung 5.10 aufgetragen. Auch bei den ermittelten Diffusionskoeffizienten für Mg , Ca und Al ist zu erkennen, dass die Werte für mehrere Profile über eine Probe nicht identisch sind sondern um bis zu 0,5 log-Einheiten von einander abweichen. Es ist wie bei den Experimenten im Piston Zylinder zu erkennen, dass Al am langsamsten diffundiert. Ca und Mg besitzen eine um etwa 0,7 log-Einheiten höhere Diffusivität als die nach Eyring abgeschätzte.

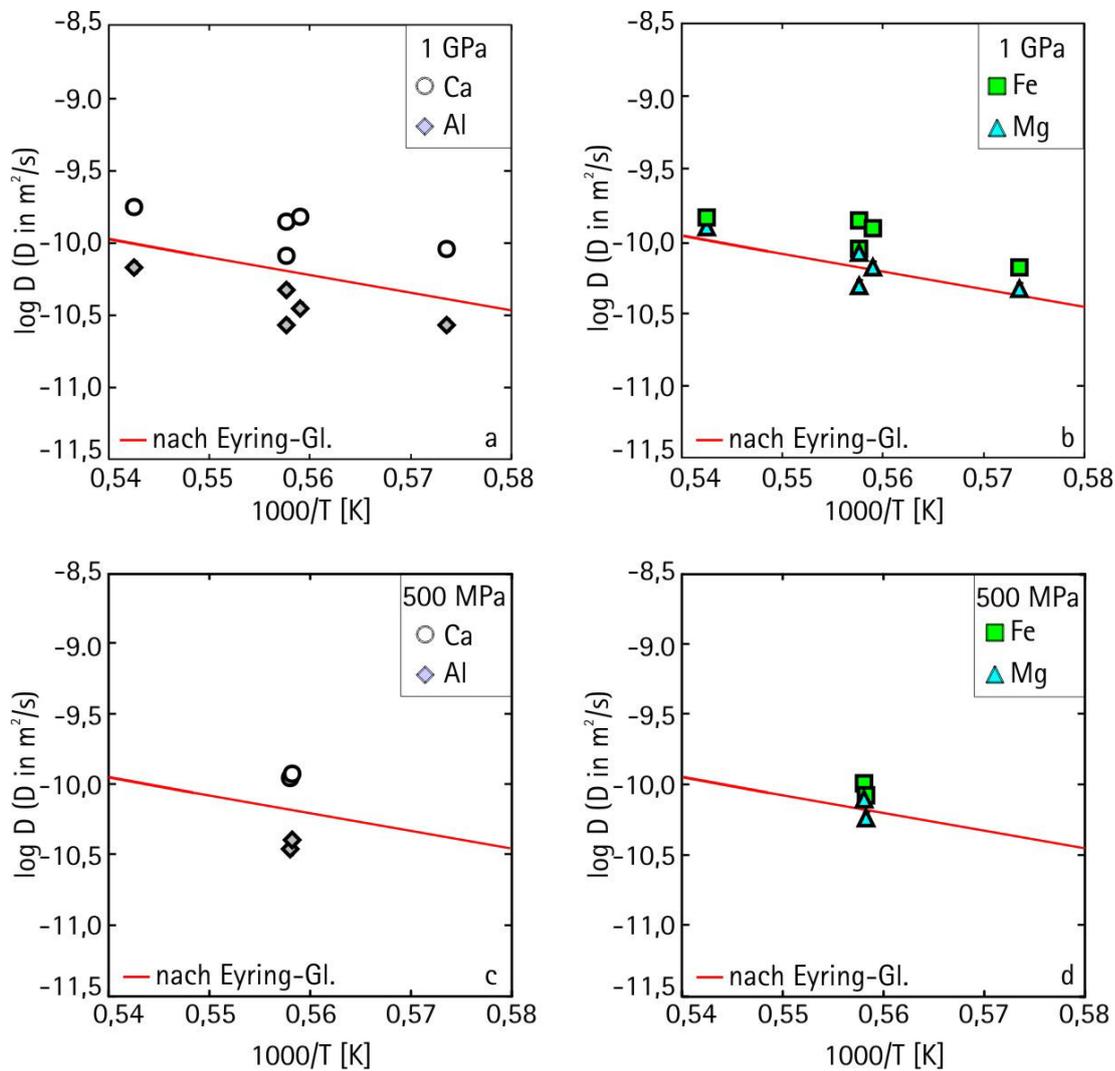


Abbildung 5.9: Die ermittelten logarithmierten Diffusionskoeffizienten ($\log D$) für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasalt aufgetragen gegen die reziproke Temperatur ($1000/T$ [K]). Die Experimente wurden in einem Piston Zylinder durchgeführt bei bei 1 GPa (a und b) und 500 MPa (c und d) . a) und c) $\log D$ für *Ca* und *Al*, b) und d) für *Mg* und *Fe*. Die Fehlerbalken sind jeweils kleiner als die Symbole. Zusätzlich sind die mittels der Eyring Beziehung errechneten $\log D$ Werte als Gerade eingetragen. Die zur Berechnung verwendeten Viskositäten stammen von TANIGUCHI (1995).

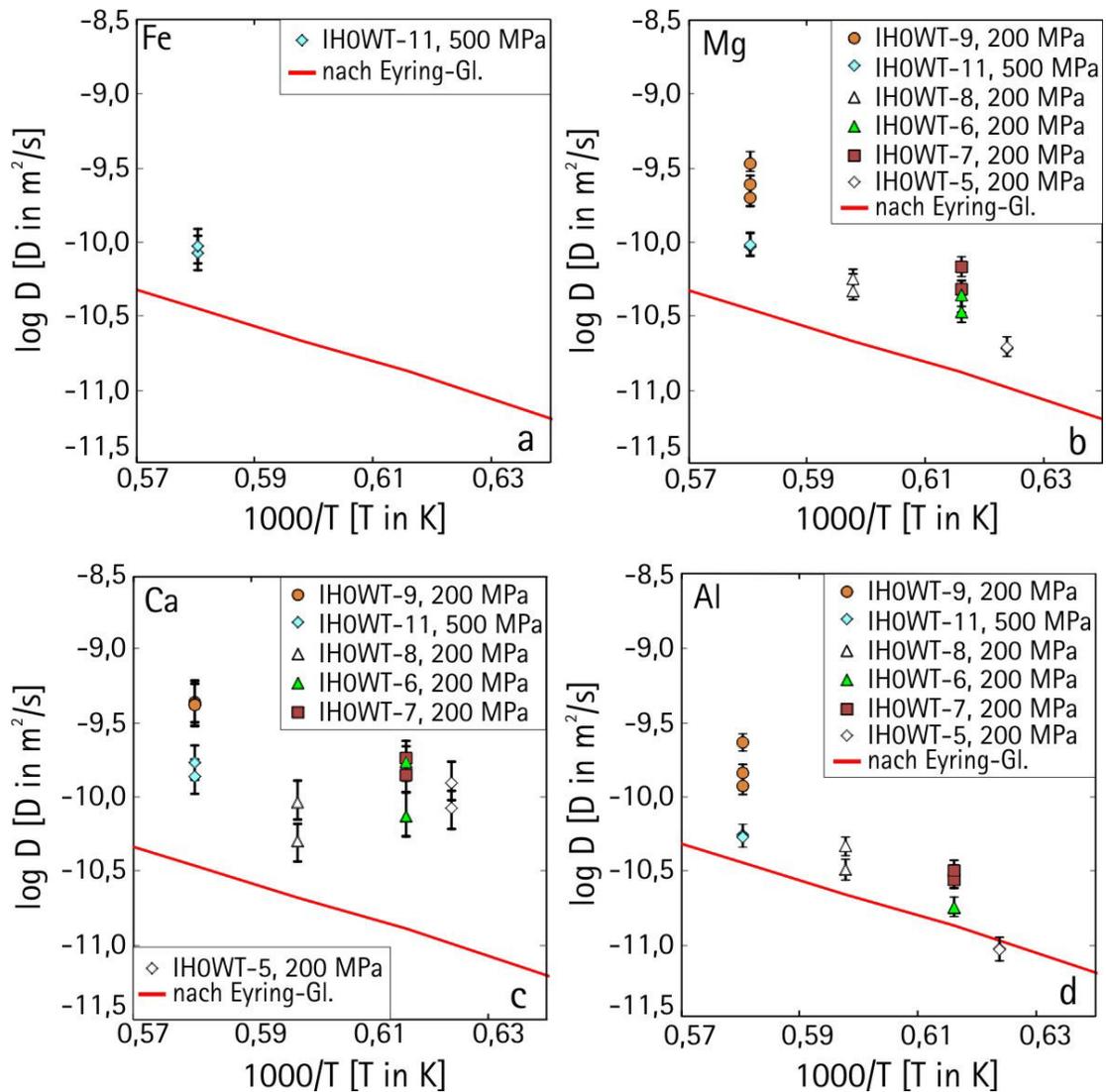


Abbildung 5.10: Die ermittelten logarithmierten Diffusionskoeffizienten ($\log D$) für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasalt, durchgeführt bei 200 MPa und 500 MPa in der IHPV, aufgetragen gegen die reziproke Temperatur ($1000/T$ [K]). Die Werte von $\log D$ a) für Fe b) für Mg , c) für Ca und d) für Al . Zusätzlich sind die mittels der Eyring Beziehung errechneten $\log D$ Werte als Gerade eingetragen. Jedes Symbol verweist auf ein unterschiedliches Experiment, mehrere gleiche Symbole stellen verschiedene Profile über eine Probe dar. Die zur Berechnung verwendeten Viskositäten stammen von TANIGUCHI (1995).

5.2 Magnetitauflösung in NCS-Schmelze

Zur diffusiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze wurden in dieser Arbeit zuerst Experimente mit zylindrischen Proben in der IHPV mit Normalquenchtechnik durchgeführt. Wie in der Abbildung 5.11 exemplarisch zu sehen ist, wurden durch Elementkartierungen mit der EMPA bei den Proben der zylindrischen Geometrie an den Kapselwänden Konvektionserscheinungen sichtbar festgestellt. Die Grenzfläche zwischen der NCS-Schmelze mit darin aufgelöstem FeO_{tot} und reiner NCS-Schmelze war an den Kapselwänden aufgewölbt. Die Ursache dafür könnte zum einen Konvektion, möglicherweise induziert durch leichte Temperaturschwankungen, sein. Zum anderen könnten die Aufwölbungen an der Kapselwandung aber auch bedingt sein durch die Grenzflächenspannung zwischen dem Kapselmaterial Platin und der Schmelze. Möglicherweise besitzt die eisenreiche Schmelze nah an der Kristallgrenzfläche, eine modifizierte Grenzflächenspannung und wölbt sich daher an der Kapselwandung auf. In JEBSEN-MARWEDEL & BRÜCKNER (2011) wurde ähnliches Verhalten bei der Korrosion von industriellen Glasschmelzwannen an der Dreistoffgrenze feuerfestes Material - Glasschmelze - Edelmetalltröpfchen beschrieben. Durch die niedrige Viskosität der Schmelze ist diese sehr anfällig für konvektive Einflüsse. Nach dem Auftreten von konvektiven Einflüssen wurde die Kapselgeometrie hin zu flachen Proben verändert. Dadurch konnte der konvektive Einfluss zwar nicht voll unterdrückt aber er beschränkte sich auf die Kapselränder und in der Mitte der Kapsel blieb ein größerer ungestörter Bereich um Konzentrationsprofile zu messen. Beim Befüllen traten Probleme bei den Platinkapseln mit der modifizierten Geometrie auf. Da die gesägten Kristall- und Glasquader im Vergleich zu den davor verwendeten Zylindern scharfkantige Ecken und Kanten aufwiesen, traten vereinzelt Risse an den Platinkapseln auf. Um diese Probleme zu minimieren, wurden die Quader mittels Schleifpapier an den Ecken und Kanten angeschliffen und leicht abgerundet.

Es wurden vier auswertbare Versuche mit der zylindrischen Geometrie und ein auswertbarer Versuch mit der veränderten, flachen Geometrie durchgeführt (siehe Tabelle 5.3).

Die Experimente zur diffusiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze sind mit den Namen IHMG-x versehen. Die einzelnen gemessenen Konzentrationsprofile sind mit

P1 und P2 benannt.

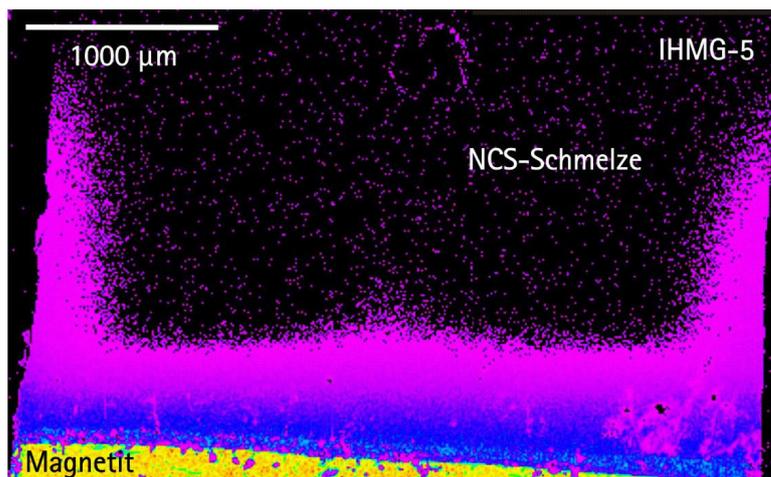


Abbildung 5.11: EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der zylindrischen Probe IHMG-5 (1100°C, 45 min, 100 MPa) nach erfolgtem Experiment. Der Magnetitkristall ist in gelb dargestellt (hohe FeO-Konzentration) und die eisenfreie NCS-Schmelze in schwarz. Es sind deutliche Aufwölbungen der Diffusionschicht an den Kapselrändern und in der Mitte über dem Kristall zu erkennen.

Tabelle 5.3: Durchgeführte Experimente, ermittelte Grenzflächenkonzentrationen von FeO_{tot} und bestimmte Diffusionskoeffizienten (D in m^2/s) für die diffusive Auflösung von Magnetit in NCS-Schmelze.

Name	Geometrie	T [°C]	T [K]	t [s]	p [MPa]	Strahl- ϕ [μm]	α	$C_0 FeO_{tot}$ Gew-%	log D Fe	\pm
IHMG-5 P1	zylindr.	1100	1373	2700	100	2	0,199	31,0	-10,37	0,1
IHMG-6 P2	zylindr.	1100	1373	27000	100	2	0,218	33,5	-10,56	0,1
IHMG-6 P1	zylindr.						0,245	37,0	-10,48	0,11
IHMG-7 P1	zylindr.	1200	1473	3000	100	10	0,274	40,5	-10,57	0,03
IHMG-7 P2	zylindr.						0,249	37,5	-10,56	0,04
IHMG-8 P2	flach	1250	1523	1800	100	2	0,299	43,5	-11,37	0,03
IHMG-3 P2	zylindr.	1300	1573	1200	100	10	0,312	45,0	-10,59	0,03

Nach den erfolgten Experimenten wurden von den Proben Dünnschliffe angefertigt und mittels der EMPA wurden Konzentrationsprofile über die Probe parallel zur Diffusionsrichtung gemessen. Des Weiteren wurden ebenfalls mittels der EMPA Elementkartierungen der Proben erstellt. Die Abbildung 5.12 und die Abbildungen B.5 bis B.8 im Anhang zeigen für die durchgeführten Versuche die Elementkartierungen, Skizzen der Proben, die Lage der Konzentrationsprofile und die Diagramme der Konzentrationsprofile. Die Rückgänge der Grenzflächen (L) zwischen Magnetit und Schmelze ließen sich bei diesen Versuchen nicht, wie bei der Olivinauflösung in Haplobasalt, aus den BSE-Bildern messen. Bei den Elementkartierungen ist zu erkennen, dass sich die Diffusionsschichten an den Kapselrändern aufwölben und z.B. bei IHMG-5 auch in der Kapselmitte. Außerdem ist bei den meisten Experimenten die Diffusionsschicht leicht schräg ausgebildet. Die Ursache dafür ist eine leichte Schrägstellung der Kapseln bei den Experimenten. In der Probe IHMG-5 ist der Einfluss von Konvektion zu erkennen. Die Diffusionsschicht ist nicht nur an den Kapselwandungen aufgewölbt sondern auch in der Mitte ist eine leichte Aufwölbung zu erkennen.

Auf Grund der hohen FeO_{tot} -Konzentration im Magnetit herrscht bei der Auflösung ein hoher chemischer Gradient vor. Bei der Betrachtung der ausgebildeten Konzentrationsprofile fällt auf, dass diese vom idealen Diffusionsprofil abweichen (vergl. Abbildung 5.13). Nahe der Grenzschicht zwischen Kristall und Schmelze weisen die Profile die Besonderheit auf, dass die FeO_{tot} -Konzentration zunächst über die ersten 50 bis 150 μm entgegen dem Gesamttrend leicht ansteigt und dann erst absinkt.

Die Abbildung 5.14 zeigt BSE-Bilder der Grenzflächen zwischen Magnetit und NCS-Schmelze. Es sind die an den Grenzflächen in der NCS-Schmelze entstandenen Kristalle zu erkennen. Lediglich bei dem Experiment IHMG-3 (1300°C, 1200 s) haben sich keine Kristalle nahe der Grenzfläche gebildet. Des Weiteren ist zu erkennen, dass in keinem Experiment Kristalle weiter als 250 μm entfernt von der Grenzfläche auftreten. Die Ursache dafür ist die abnehmende Eisenkonzentration in der Schmelze je größer die Entfernung zum Magnetitkristall ist.

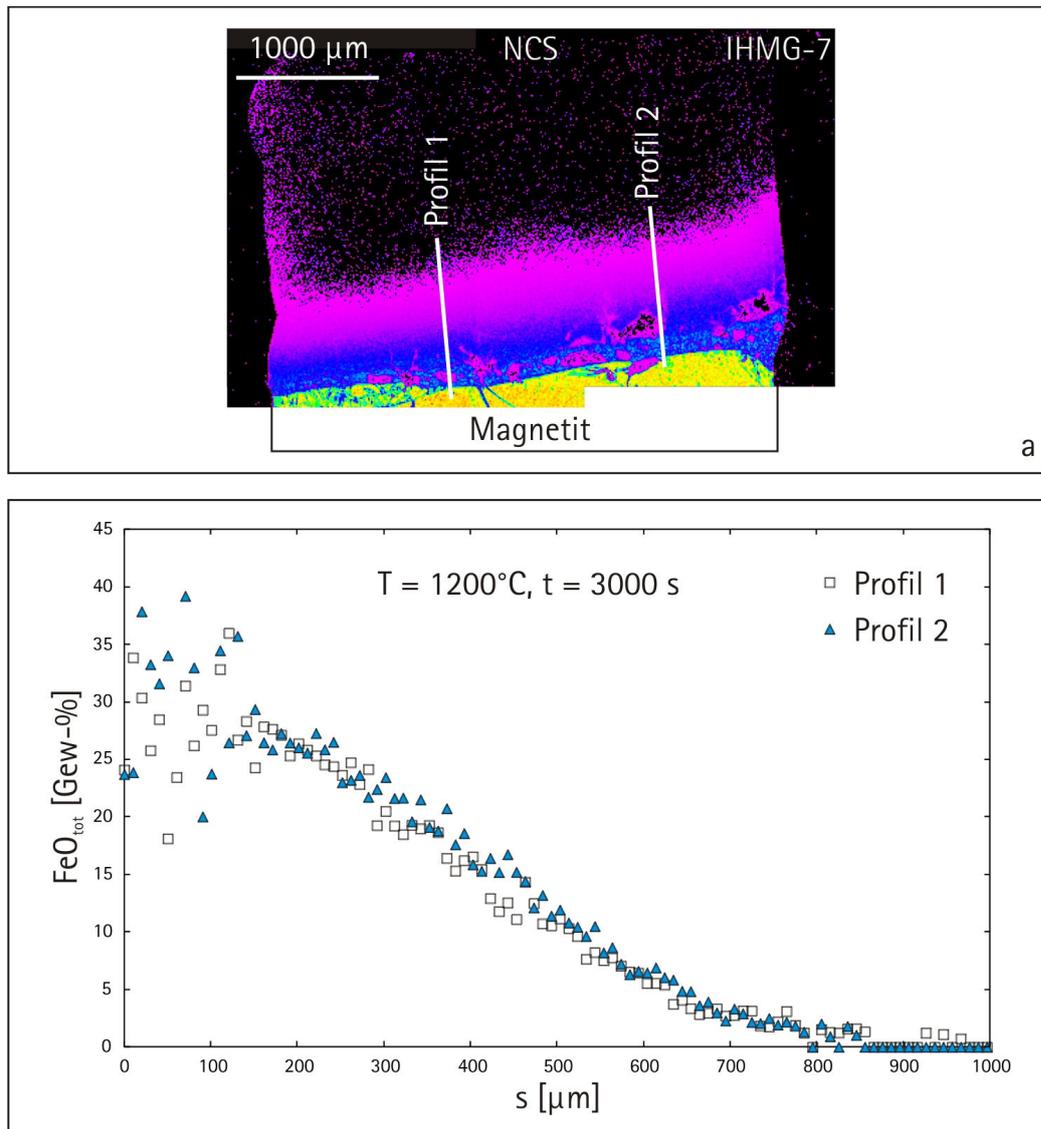


Abbildung 5.12: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der zylindrischen Probe IHMG-7 (1200°C, 50 min, 100 MPa) nach erfolgtem Experiment. Der Magnetitkristall ist in gelb dargestellt (hohe FeO-Konzentration) und die eisenfreie NCS-Schmelze in schwarz. Es sind deutliche Aufwölbungen der Diffusionsschicht an den Kapselrändern zu erkennen, außerdem ist die Diffusionsschicht leicht schräg. In der Diffusionsschicht sind bis zu einer Entfernung von 150 µm Kristalle entstanden. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile. Die Streuung der Werte am Beginn bis zu etwa 150 µm ist auf die Bildung von Kristallen in diesem Bereich zurück zu führen.

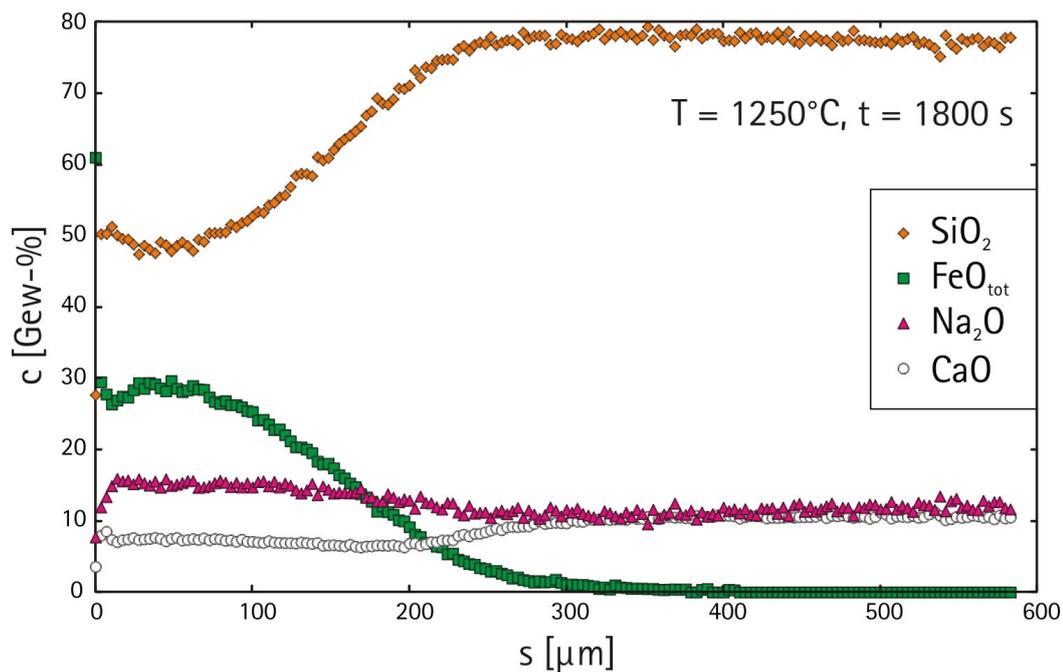


Abbildung 5.13: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für SiO_2 , FeO_{tot} , Na_2O und CaO für das Profil 2 der Probe IHMG-8 (1250°C, 30 min, 100 MPa). In den ersten 60 μ haben sich auch bei diesem Experiment Pyroxenkristalle gebildet. Es sind bei den Profilen für Na_2O und SiO_2 in den ersten 100 μm Krümmungen in den Profilen in Richtung niedrigerer Konzentration zu sehen. Die Diffusionsprofile weichen von denen für einfaches Diffusionsverhalten ab.

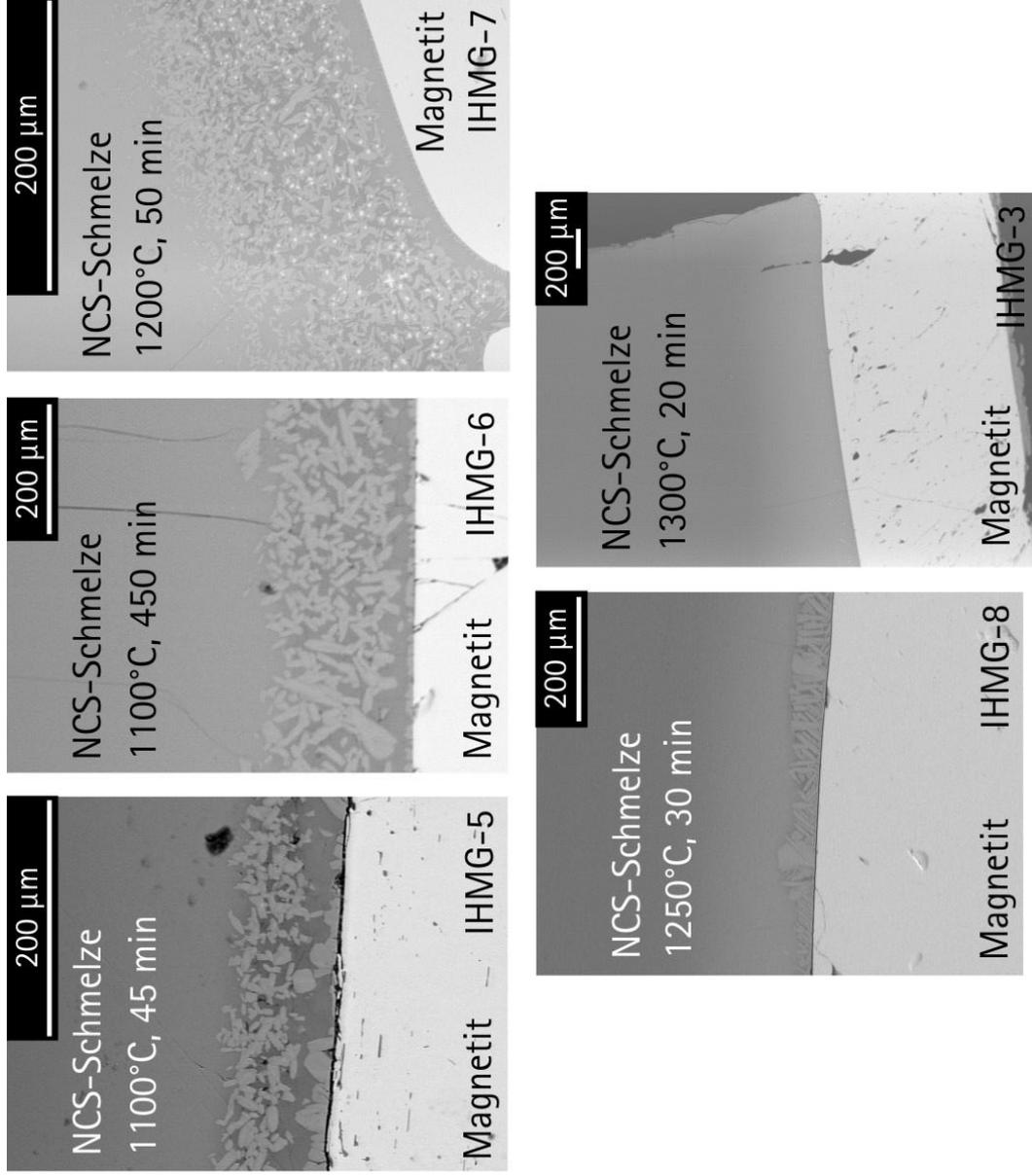


Abbildung 5.14: BSE-Bilder der Grenzflächen zwischen Magnetit und NCS-Schmelze. Lediglich bei dem Experiment IHMG-3 haben sich keine Kristalle nahe der Grenzfläche gebildet. Des Weiteren ist zu erkennen, dass in keinem Experiment Pyroxenkristalle weiter als 250 μm entfernt von der Grenzfläche auftreten.

In der Tabelle 5.4 sind die Zusammensetzungen der Kristalle exemplarisch für die Probe IHMG-8 angegeben. Die niedrigen Summen der Analysen ergeben sich aus dem gleichzeitigen Vorhandensein von zweiwertigen und dreiwertigem Eisen. Die Kristalle sind ihrer Zusammensetzung nach Pyroxene, genauer Mischkristalle zwischen Ägirin ($NaFe^{3+}Si_2O_6$) und Augit ($(Ca, Fe^{2+})(Mg, Fe^{2+})Si_2O_6$). Die Kristalle sind in allen Experimenten nicht größer als 20 μm und haben prismatische bis rundliche Formen (wie auch in Abbildung 5.15 zu erkennen). Diese Kristalle sind während der Experimente gebildet worden, weil die Schmelzzusammensetzung das Stabilitätsfeld der Pyroxene erreichte. Dafür spricht die in Richtung der Schmelze abnehmende Größe und die Form der Kristalle. Quenchkristalle, die in der kurzen Zeit der Abkühlung der Schmelze gebildet werden, haben ausschließlich nadelige Formen. Bei den verwendeten intrinsischen Bedingungen in der IHPV ist nach WILKE & BEHRENS (1999) Eisen in seiner dreiwertigen und in seiner zweiwertigen Form stabil. Damit ist es wahrscheinlich, dass auch in den gebildeten Pyroxenen Eisen in beiden Wertigkeiten vorliegt.

Tabelle 5.4: Mit der EMPA gemessene Zusammensetzungen der Kristallneubildungen in der NCS- Schmelze in Probe IHMG-8 (1250°C, 1800 s). Der Strahldurchmesser war 2 μm .

Name	Na_2O c [Gew-%]	Al_2O_3 c [Gew-%]	SiO_2 c [Gew-%]	CaO c [Gew-%]	FeO_{tot} c [Gew-%]	Summe c [Gew-%]
xx	7,46	u.M.	43,41	7,72	35,81	94,40
xx	7,56	u.M.	44,50	8,21	34,50	94,77
xx.	7,56	u.M.	42,06	9,78	35,78	95,18
xx Gr.	5,33	0,12	38,01	12,97	39,03	95,46
xx Gr.	7,01	u.M.	40,93	10,04	36,45	94,43
xx Gr.	6,25	0,12	37,42	13,06	37,20	94,05

xx = neugebildeter Kristall in der NCS - Schmelze

xx Gr. = neugebildeter Kristall in der NCS - Schmelze nah der Grenzfläche zum Magnetit

u.M. = unterhalb der Messgrenze

gemessene TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO - Gehalte alle u.M.

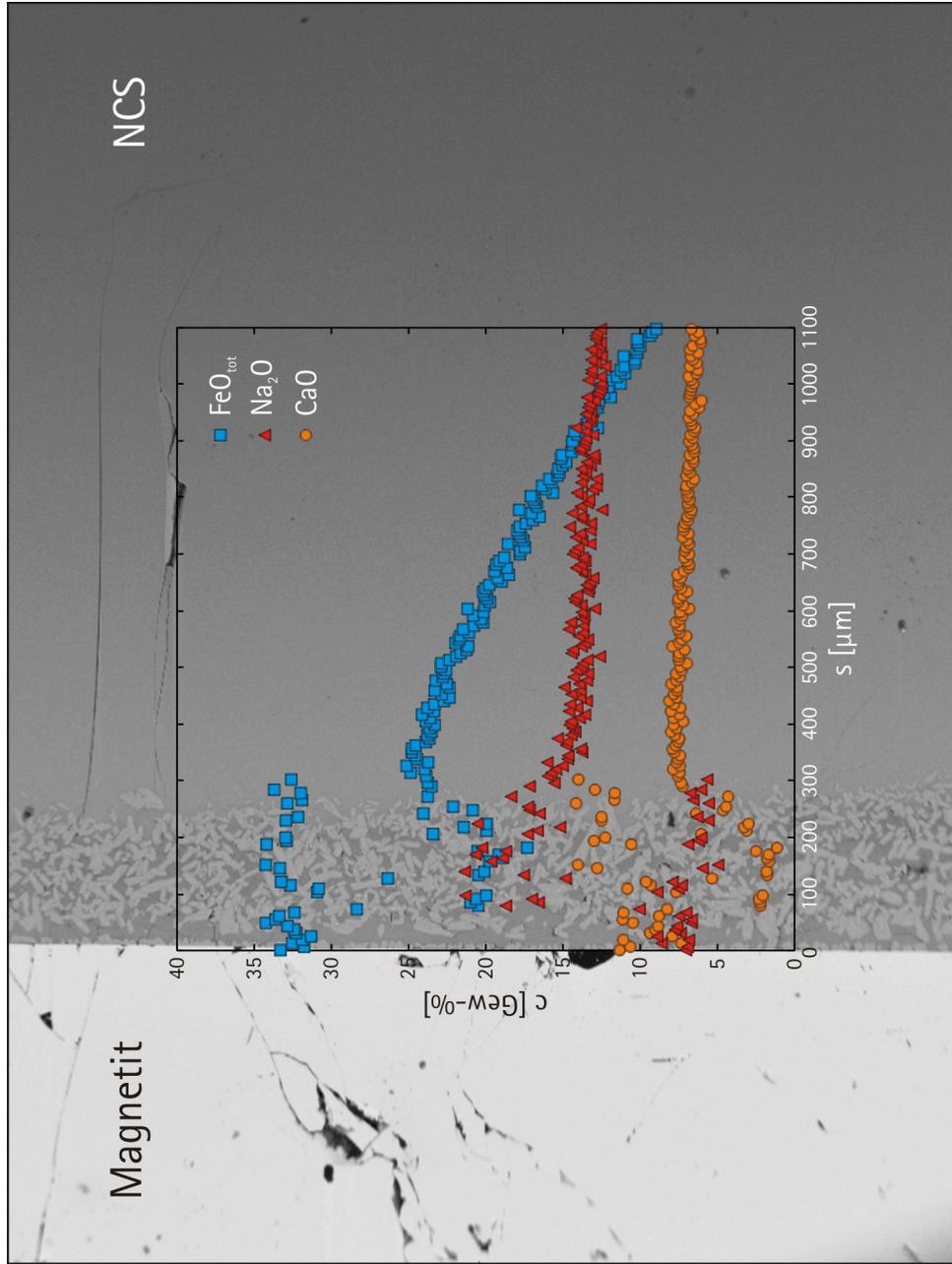


Abbildung 5.15: Ein BSE-Bild und Konzentrationsprofile aufgenommen mit der EMPA für die Probe IHMG-6 (1100°C, 450 min, 100 MPa). Es sind deutlich die an der Grenzfläche zwischen Magnetit und NCS gewachsenen Kristalle zu erkennen. Ebenso ist aus den Profilen sichtbar, dass die Kristalle erhöhte FeO -, Na_2O - und eine erniedrigte CaO -Konzentration aufweisen. Die Kristalle sind ihrer Zusammensetzung nach Pyroxene, genauer Mischkristalle zwischen Ägirin und Augit.

In der Abbildung 5.16 sind die Konzentrationsprofile und die Error-Funktion-Fits für FeO_{tot} von allen Experimenten zur diffusiven Kristallauflösung von Magnetit in NCS-Schmelze angegeben. In der Tabelle B.4 im Anhang sind die Fitdaten und -fehler angegeben. In einigen Fällen wurde nicht das gesamte Diffusionsprofil mit der EMPA gemessen sondern nur ein Teil. Die durch Kristallisation gestörten Bereiche nah an der Kristallgrenzfläche wurden beim Fitten der Profile ausgeschlossen. Die Diffusionsprofile weisen nicht exakt den Verlauf einer Error-Funktionskurve auf. Besonders nahe am Kontakt zum Kristall sind von einer Error-Funktion abweichende Profilverläufe zu erkennen. In Abbildung 5.13 sind bei den Profilen für Na_2O und SiO_2 in den ersten 100 μm Krümmungen in den Profilen in Richtung niedrigerer Konzentration zu sehen. Die Diffusionsprofile weichen leicht von denen für einfaches Diffusionsverhalten ab. Wie auch bei der Olivinauflösung in Haplobasalt kann zum einen die Kopplung der Diffusion einer Komponente an die Diffusion einer anderen Komponente der Grund sein (Multikomponentendiffusion). Zum anderen kann auch eine Absenkung der Viskosität durch die hohen gelösten Eisenmengen die Diffusion nahe am Magnetitkristall beschleunigen. In der Nähe zum Magnetitkristall können außerdem die Profile, die mit der EMPA gemessen wurden, verfälscht werden durch Einstrahlungseffekte wegen der hohen Eisenkonzentration im Magnetit. Bei der Abkühlung der Proben können retrograde Prozesse auftreten und die Diffusionsprofile überlagern. Beim Abkühlen der Proben ändert sich die FeO_{tot} -Löslichkeit in der Schmelze. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten können daher eher als 0. Näherung betrachtet werden und es handelt sich um effektive Diffusionskoeffizienten. Die Übertragbarkeit auf andere Systeme ist nur möglich, wenn die Rahmenbedingungen ähnlich zu denen sind, die in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten vorlagen.

Um aus den gemessenen Konzentrationsprofilen effektive Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, wurde wie auch bei der Olivinauflösung in Haplobasalt die Gleichung 2.19 mit Hilfe des Programms *Table Curve 2D* an die Profile angepasst. Dazu wurde die Gleichung umgeformt zu

$$y = a + b \cdot \frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{c} - \alpha\right)}{1 - \operatorname{erf}(-\alpha)}. \quad (5.1)$$

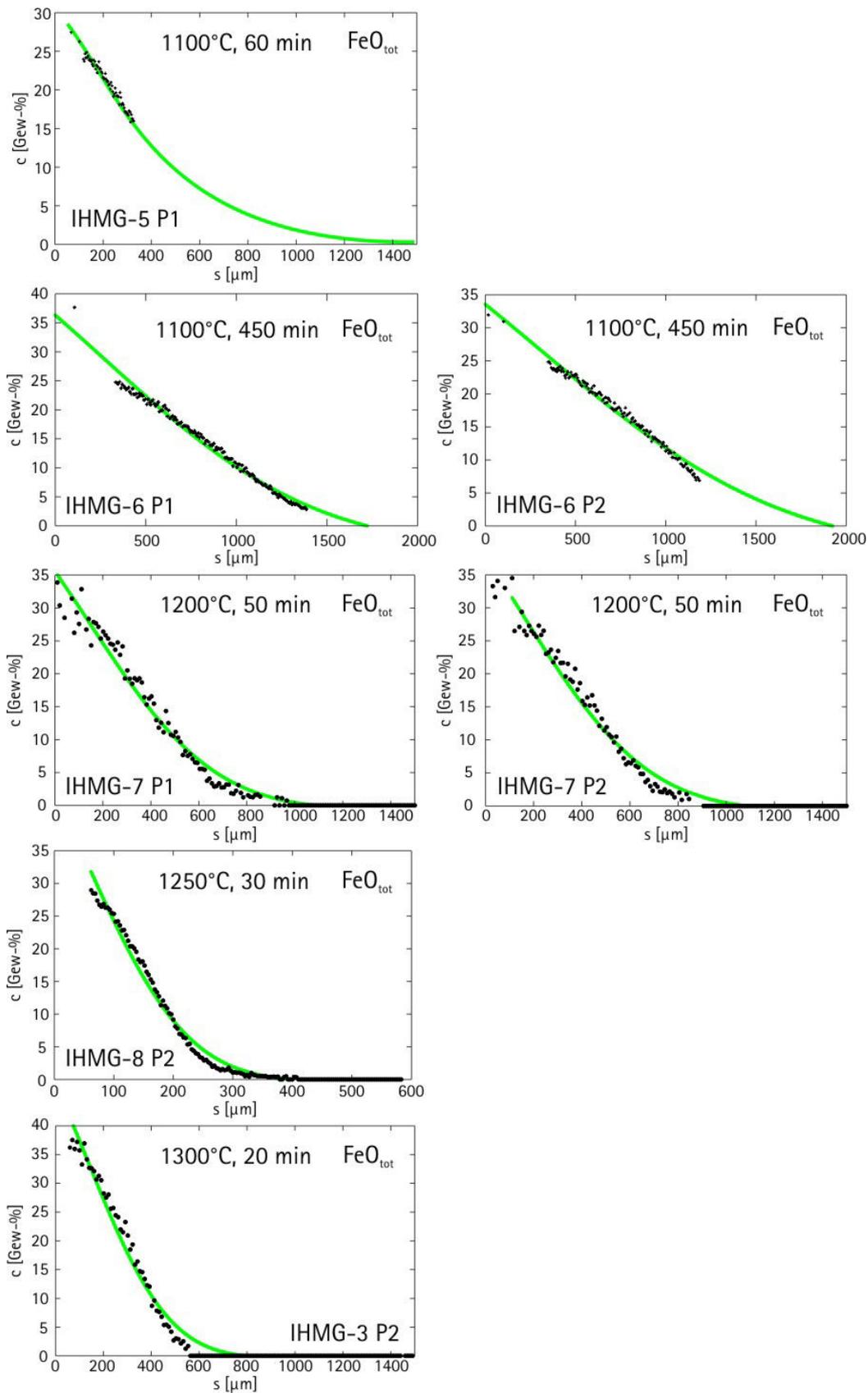


Abbildung 5.16: Die Konzentrationsprofile und die Error-Funktion-Fits für FeO_{tot} von allen Experimenten zur diffusiven Kristallauflösung von Magnetit in NCS-Schmelze. Die Fitgleichung lautet: $y = a + b \left(\frac{1 - \operatorname{erf}((x/c) - \alpha)}{1 - \operatorname{erf}(-\alpha)} \right)$, $c = \sqrt{4 * D * t}$

Der Diffusionskoeffizient wurde dann aus c bestimmt

$$c = \sqrt{4 \cdot D \cdot t}. \quad (5.2)$$

Wobei α die Gleichung

$$\sqrt{\pi} \epsilon \alpha^2 \operatorname{erf}(-\alpha) = \frac{C_0 - C_\infty}{C_c - C_0} \quad (5.3)$$

erfüllt. α wurde für jeden Versuch aus C_0 , C_∞ und C_c iterativ bestimmt.

Die aus diesen Fits ermittelten Diffusionskoeffizienten und ihre Fehler sind in Tabelle 5.3 angegeben und in Abbildung 5.31 grafisch dargestellt. Der höchste Diffusionskoeffizient für Fe wurde für die Probe IHMG-5 mit $\log D = -10,37$ (D in $[m^2/s]$) errechnet und der niedrigste Wert für die Probe IHMG-8 mit $\log D = -11,37$ (D in m^2/s).

5.3 Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze

Die Experimente zur diffusiven Auflösung von Olivin und Magnetit in NaS-Schmelze wurden in der IHPV mit der Normalquenchtechnik durchgeführt. Um Konvektionsercheinungen zu eliminieren oder zumindest zu minimieren wurde mit einer veränderten Kapselgeometrie gearbeitet. Die Proben wurden als flache Quader mit einer Grundfläche von $6 \cdot 4$ mm und einer Höhe von 1 mm (Kristall) und 1,5 mm (Glas) präpariert. Bei NaS-Gläsern traten Probleme durch anhaftendes Oberflächenwasser auf obwohl die Gläser zuvor in einem Exsikkator gelagert wurden. Wurden die Quader ohne Vortrocknung in die Platinkapseln eingesetzt und die Kapseln verschlossen, waren die Kapseln nach dem Versuch aufgebläht. Die NaS-Gläser hatten möglicherweise mit dem CO_2 aus der Raumluft reagiert. Um dieses Problem zu lösen, wurden die Quader in die Platinkapseln eingesetzt und dann bei offener Kapsel etwa 1h bei $400^\circ C$ und 1 atm im Kammerofen gelagert. Danach wurden die Kapseln dem Ofen entnommen und sofort mit einer Zange zgedrückt und anschließend umgehend mit dem Punktschweißgerät verschlossen. Das Aufblähen der Kapseln wurde dadurch erfolgreich verhindert. Für die Olivinauflösung in NaS-Schmelze wurden drei erfolgreiche Experimente durchgeführt und für die Magnetitauflösung in NaS-Schmelze zwei. Die Experimente zur diffusiven Magnetitauflösung in NaS-Schmelze sind mit den Namen IHMNS3-x versehen, und die Experimente zur diffusiven Olivinauflösung in NS3-Schmelze tragen die Namen IHONS3-x. In der Tabelle 5.5 sind alle Versuche und die ermittelten Diffusionskoeffizienten sowie die Grenzflächenkonzentration C_0 dargestellt.

Tabelle 5.5: Durchgeführte Experimente, ermittelte Grenzflächenkonzentrationen von FeO_{tot} und MgO sowie ermittelte Diffusionskoeffizienten (D in m^2/s) für die Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze.

Name	xx	T °C	T K	t s	p MPa	Strahl- \emptyset [μm]	α FeO_{tot}	C_0 FeO_{tot} Gew-%	α MgO	C_0 MgO Gew-%	log D Fe	\pm	log D Mg	\pm
IHMNS3-8 P2	Mgt	1150	1423	2400	100	2	0,230	35,0			-11,26	0,04		
IHMNS3-8 P3							0,238	36,0			-11,23	0,04		
IHMNS3-5	Mgt	1350	1623	7200	100	10	n.b.	n.b.			n.b.			
IHMNS3-5 P3	OI	1150	1423	2400	100	2	0,383	3,0	0,102	9,0	-10,90	0,04	-10,87	0,03
IHMNS3-4 P1	OI	1250	1523	1800	100	2	0,438	3,3	0,244	19,5	-10,61	0,03	-10,47	0,04
IHMNS3-3 P1	OI	1350	1623	900	100	10	0,519	3,7	0,290	22,5	-10,65	0,03	-10,76	0,03
IHMNS3-3 P2							0,497	3,6	0,290	22,5	-10,59	0,03	-10,77	0,03

xx= Kristall, OI = Olivin, Mgt = Magnetit

Mittels der EMPA wurden Konzentrationsprofile über die Proben ausgehend vom Magnetit- bzw. Olivinkristall gemessen. Die einzelnen gemessenen Konzentrationsprofile sind mit P1, P2 und P3 benannt. In der Abbildung 5.17 sind exemplarisch für die Probe IHMNS3-8 (1150°C, 100 MPa, 2400 s) oben die Elementkartierung mit der Lage der gemessenen Profile dargestellt. In dieser Abbildung unten sind die gemessenen Konzentrationsprofile für FeO_{tot} dargestellt. In der Abbildung 5.18 sind exemplarisch für die Probe IHMNS3-8 die Konzentrationsprofile aller in der Schmelze befindlichen Komponenten dargestellt. Der Magnetitkristall liegt links und die Natriumsilicatschmelze rechts. Es ist gut zu erkennen, dass FeO aus dem Kristall in die Schmelze gelöst wird. SiO_2 ist lediglich in der Schmelze und nicht im Kristall vorhanden und weist nah am Kristall eine geringere Konzentration auf als in der Schmelze weiter vom Kristall entfernt. Die Konzentrationsabnahme von SiO_2 wird nah am Kristall (bis etwa 300 μm in die Schmelze hinein) durch die Zunahme der FeO -Konzentration kompensiert. Die Na_2O -Konzentrationen steigt zum Magnetitkristall hin leicht an. Dieses Verhalten spricht für eine erniedrigte Natrium-Aktivität mit steigendem Eisengehalt in der Schmelze.

Die Diffusionsprofile weisen wie auch die Profile der Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze und die der Magnetitauflösung in NCS-Schmelze nicht exakt den Verlauf einer Error-Funktionskurve auf. Besonders nahe am Kontakt zum Kristall sind von einer Error-Funktion abweichende Profilverläufe zu erkennen. In der Abbildung 5.18 sind bei den Profilen für FeO_{tot} und SiO_2 in den ersten 30 μm Krümmungen in den Profilen in Richtung niedrigerer Konzentration (FeO_{tot}) bzw. höherer Konzentration (SiO_2) zu sehen. Die Diffusionsprofile weichen leicht von denen für einfaches Diffusionsverhalten ab. Mögliche Ursachen können diffusive Kopplung und die Änderung wesentlicher Eigenschaften wie der Viskosität der Schmelze während der Diffusion sein. Bei der Abkühlung der Proben können retrograde Prozesse auftreten und die Diffusionsprofile überlagern. Beim Abkühlen der Proben ändert sich die FeO_{tot} -Löslichkeit in der Schmelze. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten können daher eher als 0. Näherung betrachtet werden und es handelt sich um effektive Diffusionskoeffizienten. Die Übertragbarkeit auf andere Systeme ist nur möglich, wenn die Rahmenbedingungen ähnlich zu denen sind, die in den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten vorlagen.

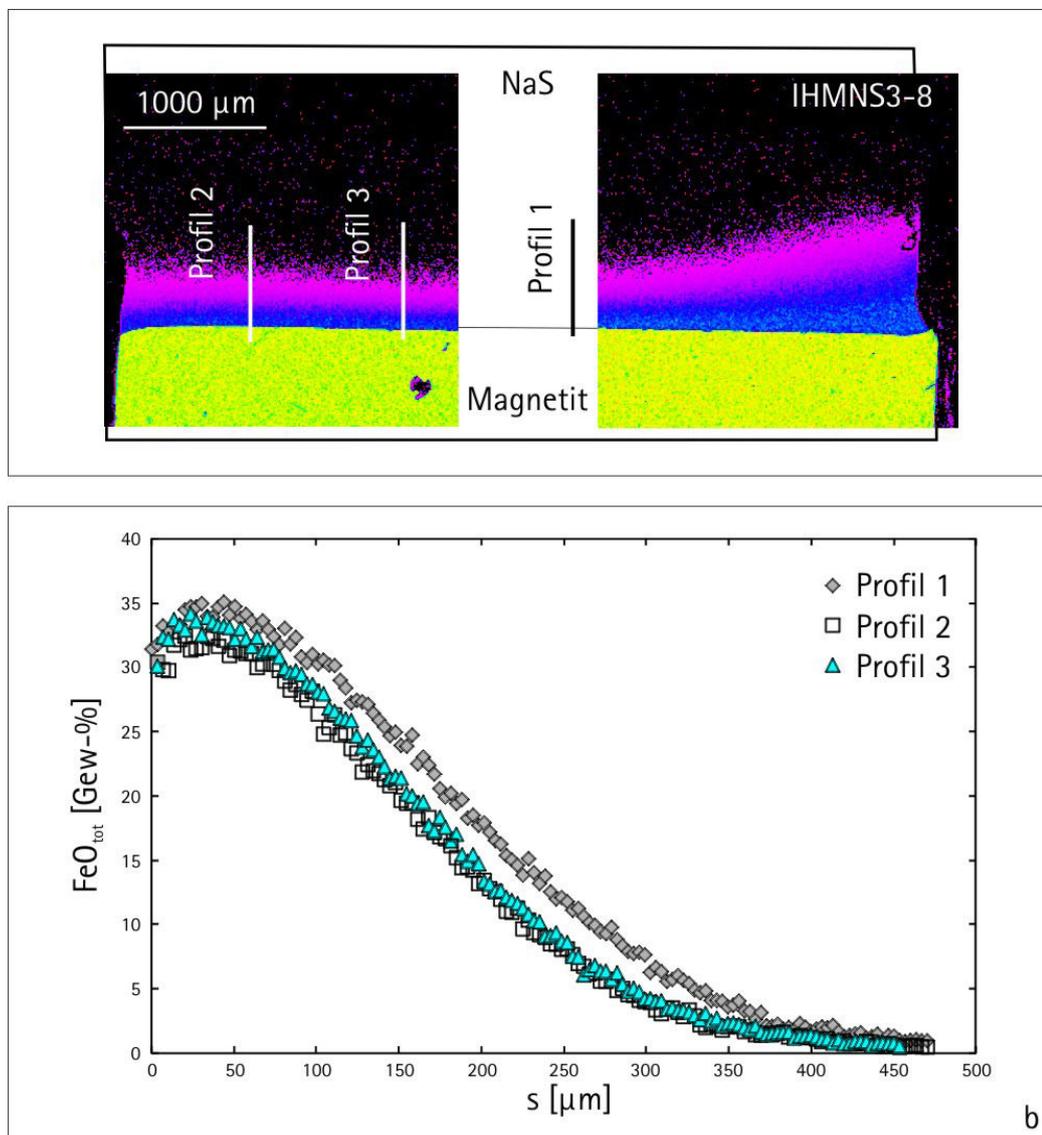


Abbildung 5.17: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} . Deutlich sind leichte Aufwölbungen der Diffusionsschicht am rechten Kapselrand zu erkennen. Unten: Mit der EMPA gemessene Konzentrationsprofile für FeO.

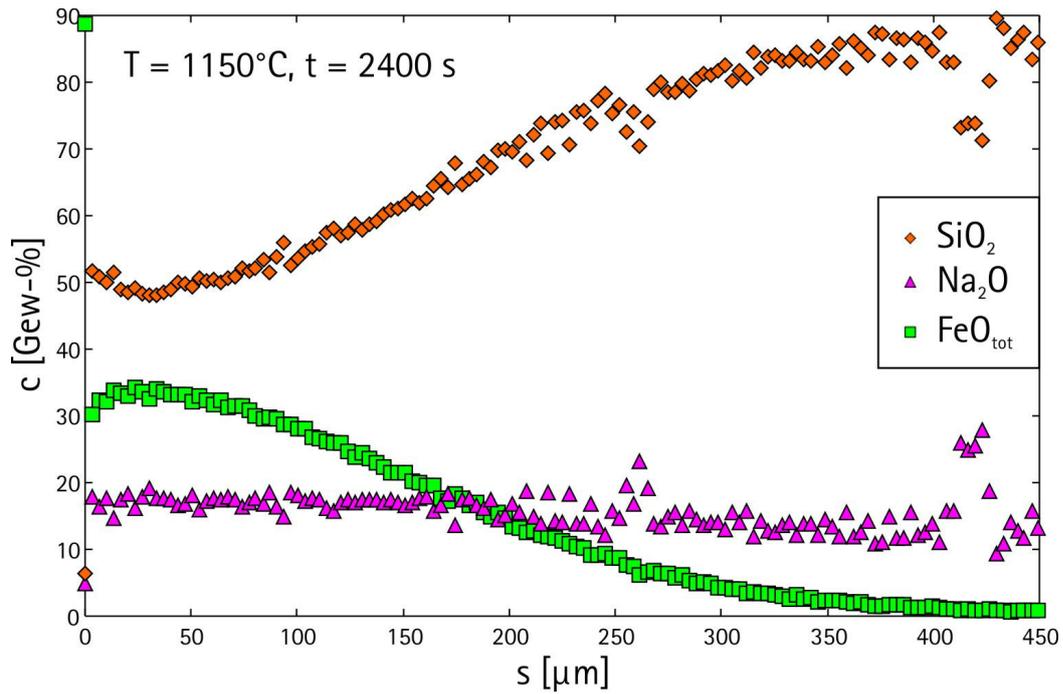


Abbildung 5.18: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für SiO_2 , Na_2O und FeO_{tot} für das Profil 3 der Probe IHMNS3-8. Die Grenzfläche zwischen Magnetit und Schmelze liegt bei $s=0\mu\text{m}$ und die NaS-Schmelze bei $s>0\mu\text{m}$. Der Bereich bis $50\mu\text{m}$ weicht von dem eines idealen Diffusionsprofils ab. Die Ursache könnte sein, dass ein konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizient vorliegt oder dass retrograde Prozesse bei der Abkühlung das Profil überprägt haben.

Wie auch für die Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze und die Magnetitauflösung in NCS-Schmelze wurden die gemessenen Konzentrationsprofile mit dem Programm *TableCurve2D* mit Hilfe eines Error-Funktion-Fits gefittet. Dabei wurden die Punkte im Bereich bis $30\mu\text{m}$ ausgeschlossen. Nach CRANK (1980) kann unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten eine spezielle Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes verwendet werden um die Konzentrationsprofile zu fitten. Die verwendete Fitgleichung entspricht der Gleichung 2.20 und wird in der Form $y = a + b \cdot (1 - \text{erf}((x/c) - \alpha)) / (1 - \text{erf}(-\alpha))$ verwendet. Dabei ist $a = C_\infty$, $b = C_0 - C_\infty$ und $c = \sqrt{4 \cdot D \cdot t}$ und α ein iterativ bestimmter Parameter wie in Kapitel 2.3.1 erläutert. In der Abbildung 5.19 sind exemplarisch für die Probe IHMNS3-8 (1150°C , 100 MPa, 2400 s) die Konzentrationsprofile und die Fitkurven dargestellt. Die Fitdaten sind im Anhang (B.5) zu finden.

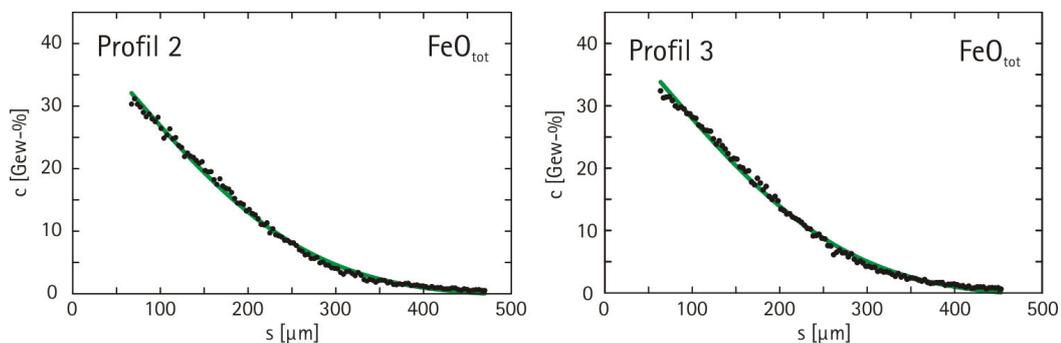


Abbildung 5.19: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für FeO_{tot} der Probe IHMNS3-8 und die mittels *TableCurve 2D* ermittelten Fits.

Bei der Magnetitauflösung konnte nur für einen Versuch ein Fitten der Profile und die Bestimmung der Diffusionskoeffizienten erfolgen. Bei dem Versuch IHMNS3-5 (1350°C , 100 MPa, 7200 s) (Abbildung 5.20) wurde die Versuchszeit ($t = 120$ min) zu lange gewählt wurde. Die Schmelze ist am Kapselrand gegenüberliegend vom Magnetitkristall nicht mehr eisenfrei. Das Diffusionsprofil hat den gegenüberliegenden Kapselrand erreicht. Daher wurde diese Probe nicht zur Ermittlung von Diffusionskoeffizienten verwendet. Es sind deutlich die entstandenen Kristalle in der NaS-Schmelze zu sehen. Die Löslichkeit von Eisen hängt von der Temperatur ab und beim Abkühlen der Kapsel überstieg die gelöste Eisenmenge die Löslichkeit und es kam zur Magnetitkristallisation. Die Kristalle weisen ein skeletales Wachstum auf und kristallisieren in der für Magnetit typischen Kristallform. In der Tabelle 5.6 sind die mit der EM-

PA gemessenen Zusammensetzungen der Kristalle angegeben. Bei allen Messungen wurde auf Grund des skeletalen Wachstums jeweils immer auch ein Anteil von <10 Gew% NaS-Schmelze mitgemessen. Daraus resultieren die gemessenen Na_2O und SiO_2 -Gehalte. Die Kristalle sind Magnetite, die durch retrograde Prozesse bei der Abkühlung nach Versuchsende entstanden sein dürften. Dafür spricht z.B. das skeletale Wachstum. Da die Schmelze bei sinkender Temperatur nach Versuchsende mit Eisen übersättigt ist, kommt es zur Bildung der Magnetitkristalle. Die Kristallbildung trat nur bei dem Versuch bei 1350°C, nicht aber bei dem Versuch bei 1150°C auf.

Tabelle 5.6: Mit der EMPA gemessene Zusammensetzungen der Kristallneubildungen in der NaS-Schmelze in Probe IHMNS3-5 (1350°C, 100 MPa, 7200 s). Der Strahldurchmesser war 10µm. Die niedrigen Summen ergeben sich aus dem Vorhandensein von zweiwertigen und dreiwertigem Eisen.

Name	Na_2O c [Gew-%]	Al_2O_3 c [Gew-%]	SiO_2 c [Gew-%]	CaO c [Gew-%]	FeO_{tot} c [Gew-%]	Summe c [Gew-%]
xx	1,64	u.M.	3,93	u.M.	87,09	92,66
xx	3,18	u.M.	8,58	u.M.	83,48	95,24
xx.	1,68	u.M.	5,58	u.M.	87,97	95,36

xx = neugebildeter Kristall in der NaS - Schmelze

u.M. = unterhalb der Messgrenze

gemessene TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO - Gehalte alle u.M.

Bei der Probe IHMNS3-8 (1150°C, 100 MPa, 2400 s) ist, wie in Abbildung 5.21 zu erkennen ist, die Grenzfläche zwischen Magnetit und Schmelze glatt ausgebildet und es haben sich keine Kristalle gebildet. Durch die höhere Temperatur und die längere Versuchszeit bei der Probe IHMNS3-5 wurde mehr Eisen in der NaS-Schmelze gelöst und es kam daher bei der Abkühlung nach Versuchsende zur Übersättigung und zur Kristallisation von Magnetiten. Die Elementkartierungen und Konzentrationsprofile der Probe IHMNS3-8 (siehe Abbildung 5.17) zeigen, dass die Diffusionsschicht sich auch bei dieser Probe am rechten Kapselrand aufwölbt.

Als Diffusionskoeffizienten wurden für die Magnetitauflösung in NaS-Schmelze die Werte -11,26 bzw. -11,23 für $\log D$ (D in m^2/s) für Fe ermittelt. Diese Werte stimmen mit den Werten berechnet nach der Eyring-Abschätzung überein (siehe Abbildung 5.22).

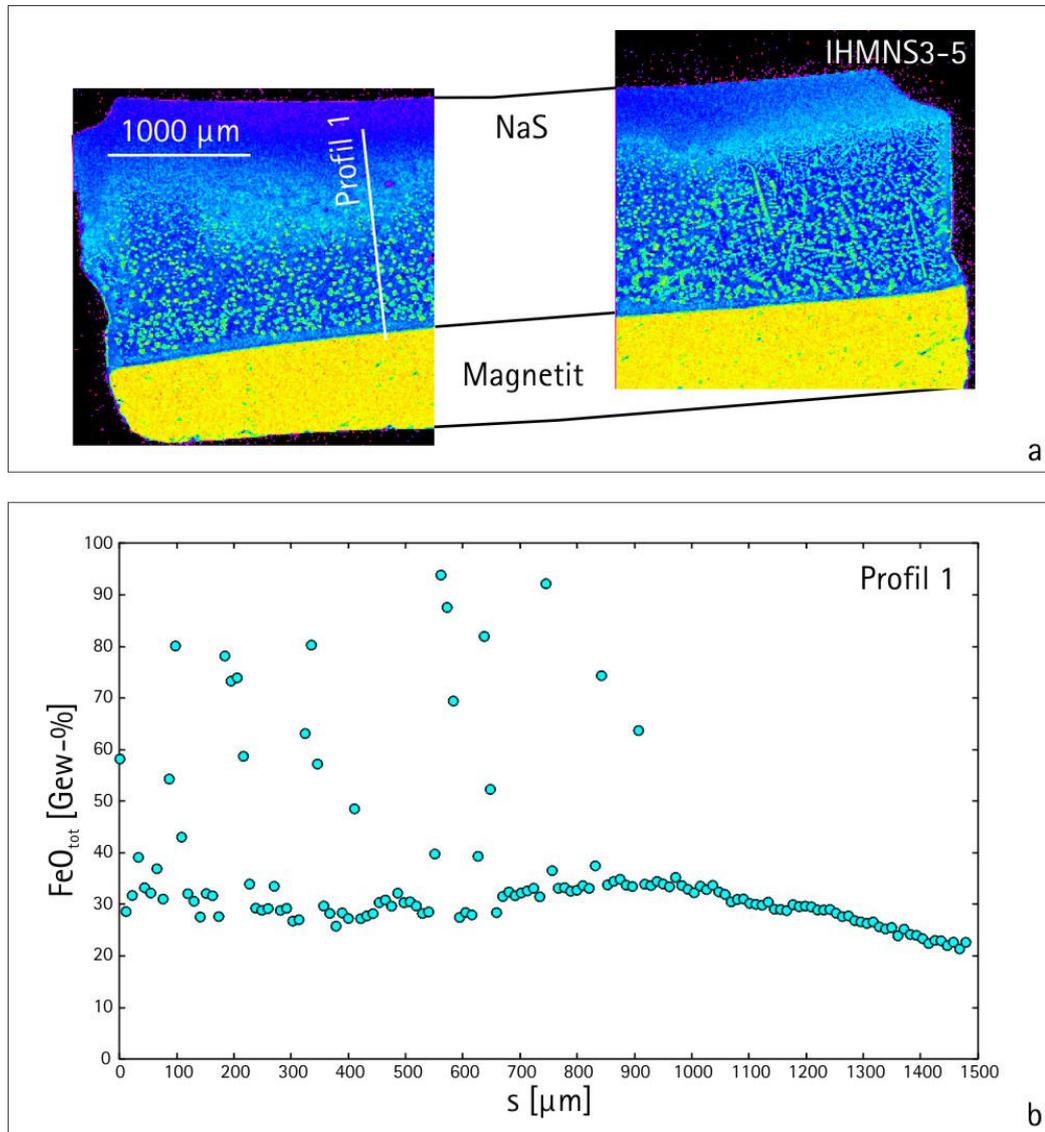


Abbildung 5.20: a) Elementkartierung für FeO_{tot} der plattigen Probe IHMNS3-5 nach erfolgten Experiment. Der Magnetitkristall ist in gelb dargestellt (hohe FeO-Konzentration) und die NaS-Schmelze in blauen Farbtönen. Die Lage des gemessenen Konzentrationsprofils ist eingetragen. Es ist zu erkennen, dass die gesamte NaS-Schmelze blau gefärbt ist und somit keine eisenfreie Schmelze in der Probe mehr vorhanden ist. b) Das mit der EMPA gemessene Konzentrationsprofil. Bis etwa 900 μm sind die neu gebildeten Magnetitkristalle durch die Einzelpunkte mit sehr hoher Eisenkonzentration zu erkennen.

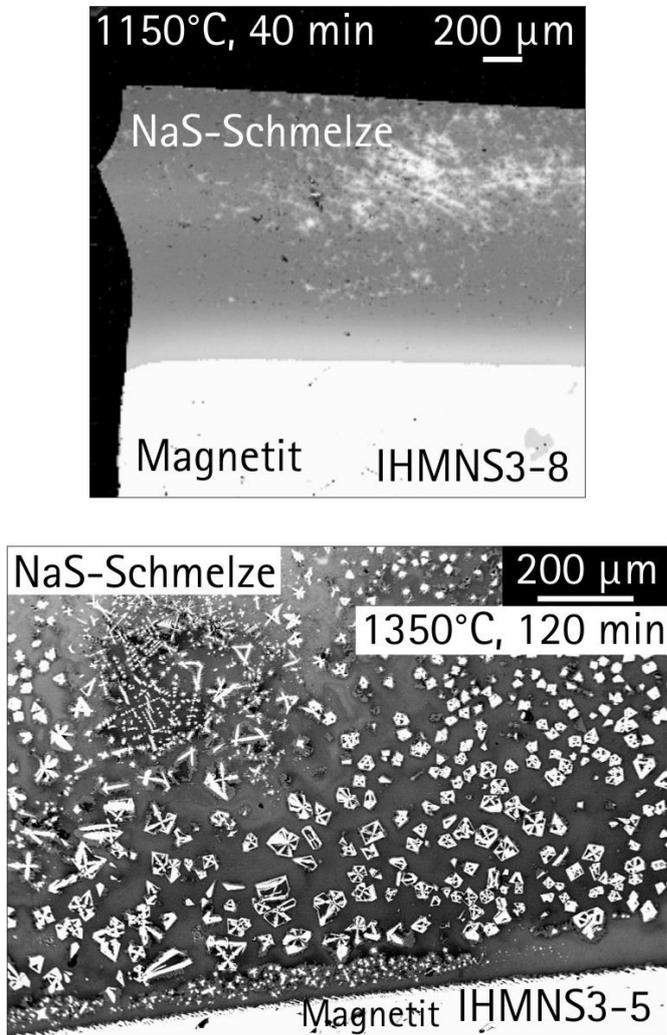


Abbildung 5.21: BSE-Bilder der Grenzflächen zwischen Magnetit und NaS-Schmelze. Bei dem Experiment IHMNS3-5 haben sich zahlreiche Magnetitkristalle im gesamten Bereich der NaS-Schmelze gebildet. Die Grenzfläche bei diesem Experiment ist gerade aber uneben ausgebildet. Bei dem Experiment IHMNS3-8 haben sich dagegen keine Kristalle in der NaS-Schmelze gebildet und die Grenzfläche ist eben und glatt.

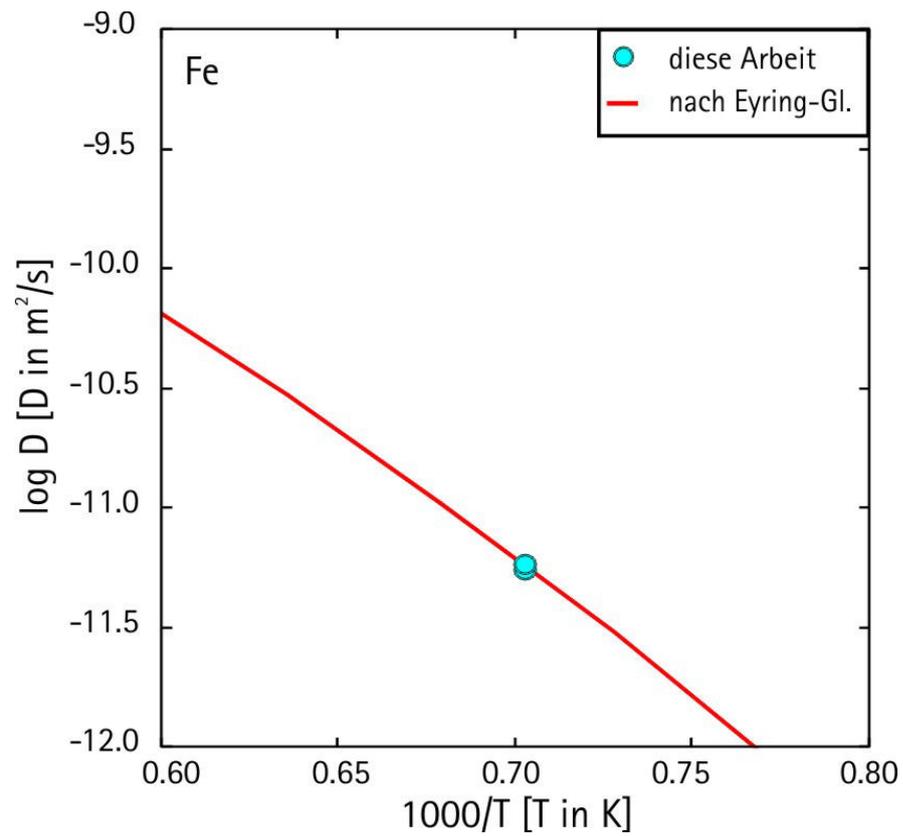


Abbildung 5.22: Die Diffusionskoeffizienten für FeO_{tot} der Versuche zur diffusiven Magnetitauflösung in NS3-Schmelze dieser Arbeit. Außerdem sind als Linie die Diffusionskoeffizienten, berechnet nach der Eyring-Gleichung, angegeben.

Die Grenzflächen zwischen Olivin und NaS-Schmelze sind, wie in Abbildung 5.23 zu erkennen ist, alle glatt und es haben sich keine Kristalle in der Schmelze gebildet. Bei der Betrachtung der Elementkartierungen ist zu erkennen, dass sich die Diffusionsschicht bei der Probe mit der höchsten Versuchstemperatur (IHONS3-3, 1350°C, 900 s, 100 MPa) deutlich und bei den anderen beiden Proben (T = 1250°C und T = 1150°C) nur leicht aufwölbt.

Die Konzentrationsprofile sind exemplarisch für die Probe IHONS3-3 (1350°C, 900 s, 100 MPa) in der Abbildung 5.24 und weiteren im Anhang (B.10) dargestellt. Diese wurden mit dem Programm *TableCurve 2D* an eine Error-Funktion gefittet und die Diffusionskoeffizienten für die prozesskontrollierenden Komponenten *Mg* und für *Fe* ermittelt. In der Abbildung 5.25 sind exemplarisch für die Probe IHONS3-3 die Konzentrations- und Fitprofile dargestellt. In der Tabelle B.5 im Anhang sind die Fitdaten und -fehler angegeben. Die erhaltenen Werte für die Diffusionskoeffizienten schwanken zwischen -10,47 und -10,87 für $\log D$ (D in m^2/s) für *Mg* und zwischen -10,59 und -10,90 für $\log D$ (D in m^2/s) für *Fe*.

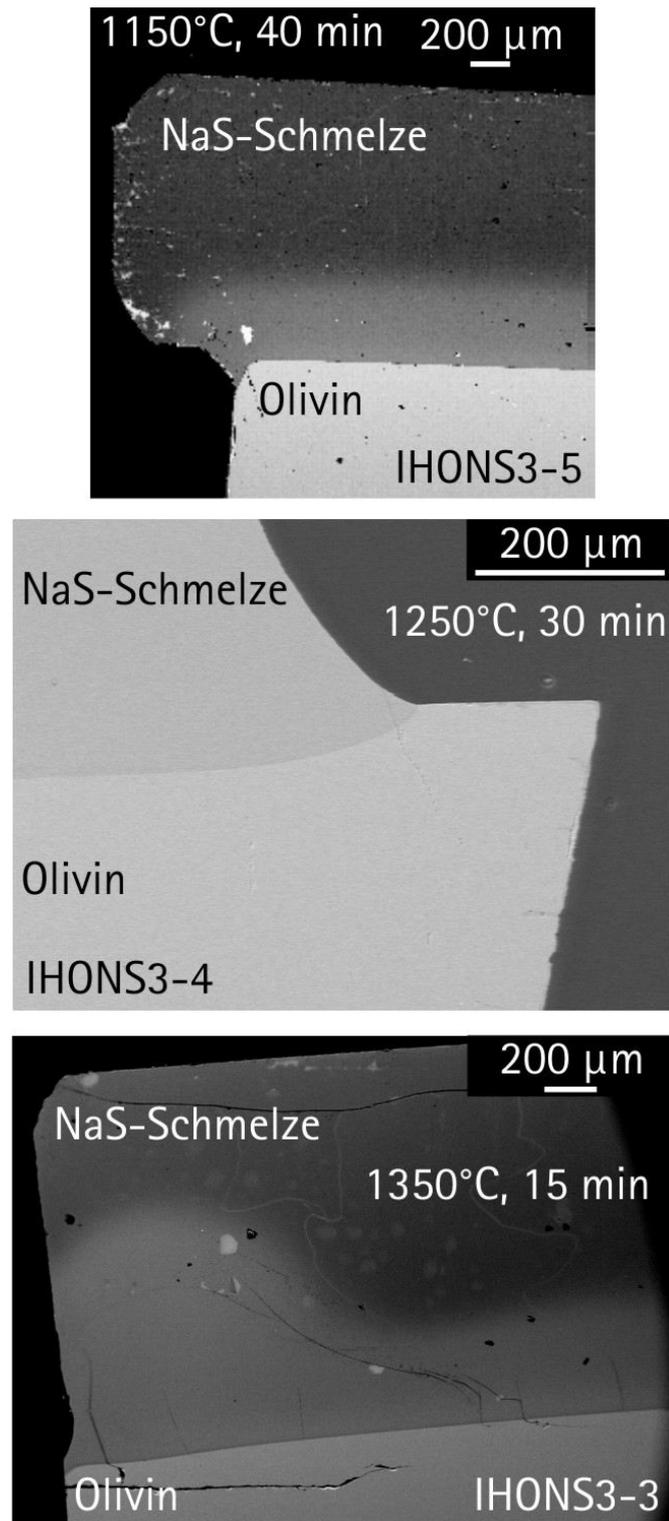


Abbildung 5.23: BSE-Bilder der Grenzflächen zwischen Olivin und NaS-Schmelze. Es haben sich keine Kristalle in der NaS-Schmelze gebildet. Die Grenzflächen sind in allen Experimenten glatt. In der Schmelze sind hellgraue Konturen zu erkennen, die durch eine Variation der Eisengehalte bedingt sind.

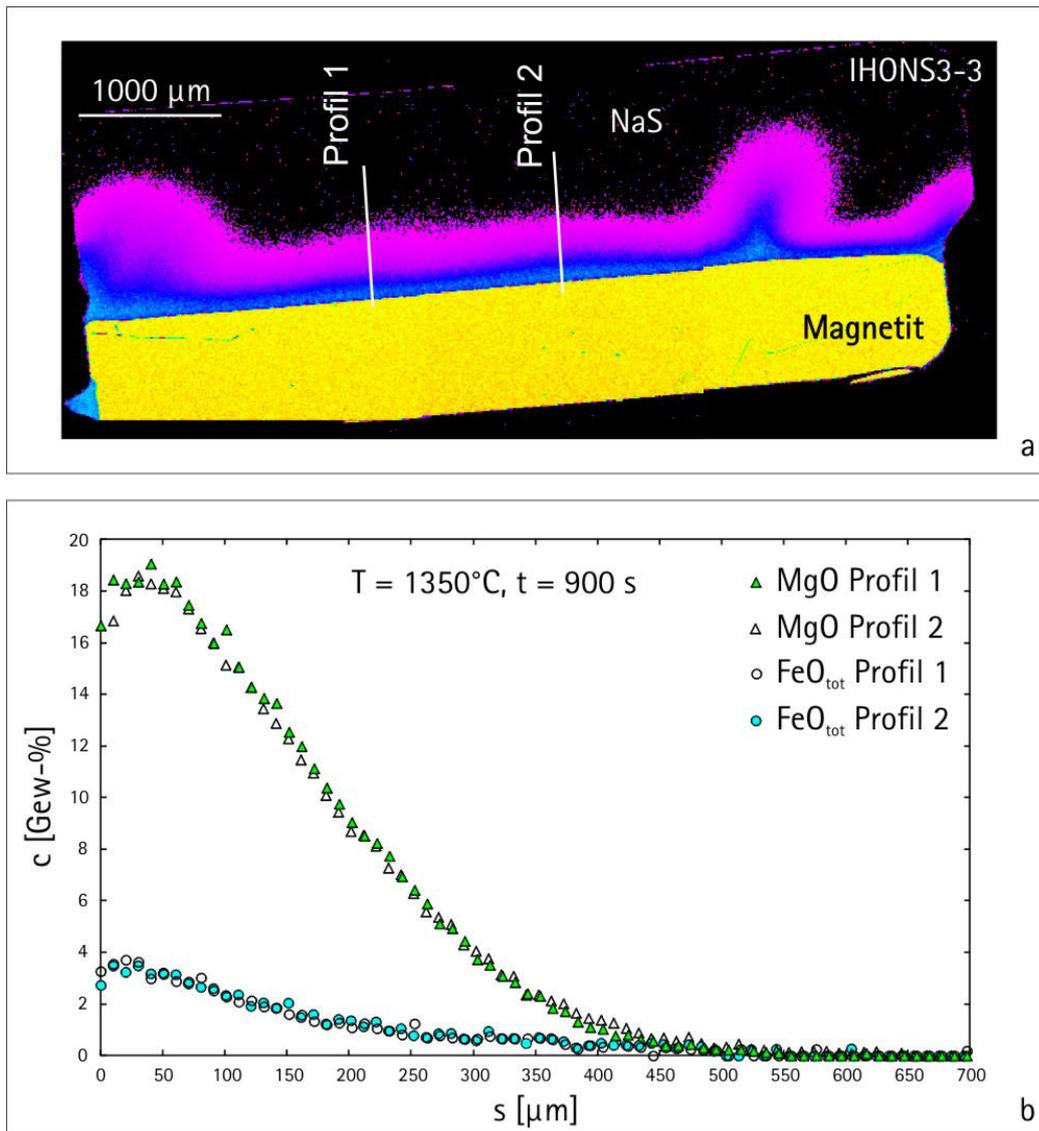


Abbildung 5.24: a) Elementkartierung für MgO der plattigen Probe IHONS3-3 (1350°C , 900 s, 100 MPa) nach erfolgten Experiment. Der Olivinkristall ist in gelb dargestellt (hohe FMgO-Konzentration) und die Mg-freie NaS-Schmelze in schwarz. Die Lage der gemessenen Konzentrationsprofile ist eingetragen. Es sind Aufwölbungen der Diffusionschicht an den Kapselrändern sowie eine zusätzliche Aufwölbung rechts der Kapselmitte zu erkennen. Über etwa 3 mm Länge scheint eine ungestörte Diffusion stattgefunden zu haben. Auf der rechten Seite ist der Bereich in der Schmelze, der Eisen enthält schmäler als links. Die Ursache dürfte sein, dass auf der rechten Seite durch Konvektion das Eisen schneller abtransportiert wurde. Dieser Bereich wurde daher für die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für FeO_{tot} und MgO .

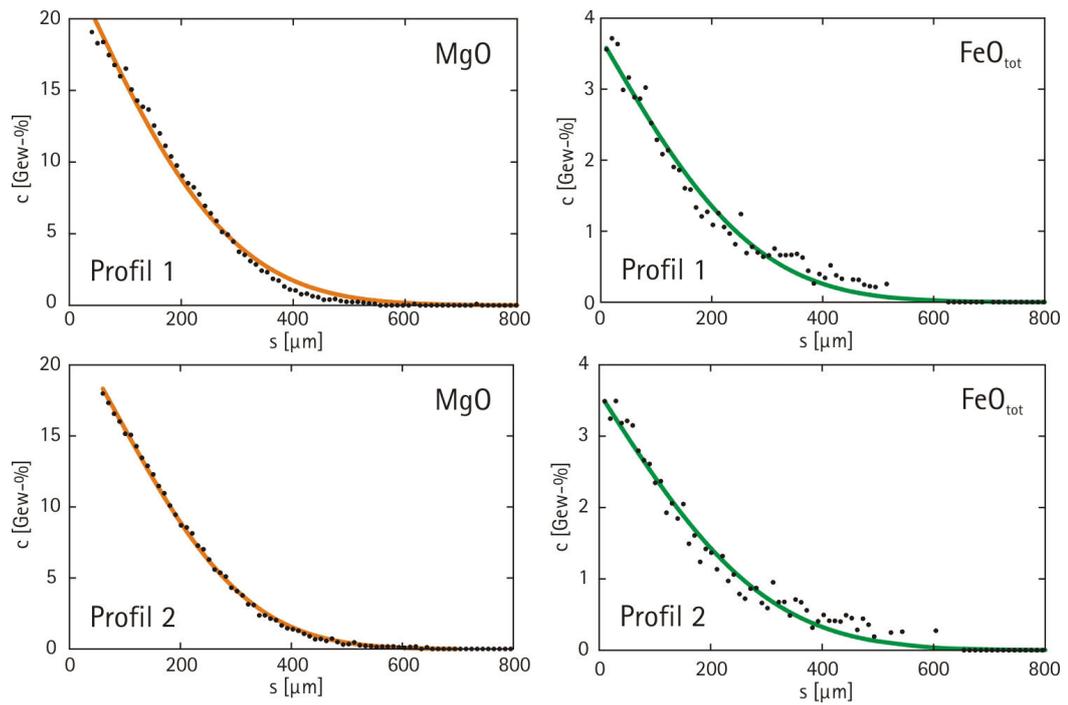


Abbildung 5.25: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für MgO und FeO_{tot} der Probe IHONS3-3 (1350°C, 900 s, 100 MPa) und die mittels *Table-Curve 2D* ermittelten Fits.

Bei der Betrachtung der Konzentrationsprofile aller beteiligten Komponenten (Abbildung 5.26) fällt wie auch bei der Magnetitauflösung in NaS-Schmelze ein leichter Na_2O -Anstieg hin zu höheren MgO - und FeO_{tot} -Gehalten in der Schmelze auf. Dieses Verhalten spricht für eine verringerte Natrium-Aktivität mit steigendem Magnesium- und Eisengehalt oder sinkendem SiO_2 -Gehalt in der Schmelze.

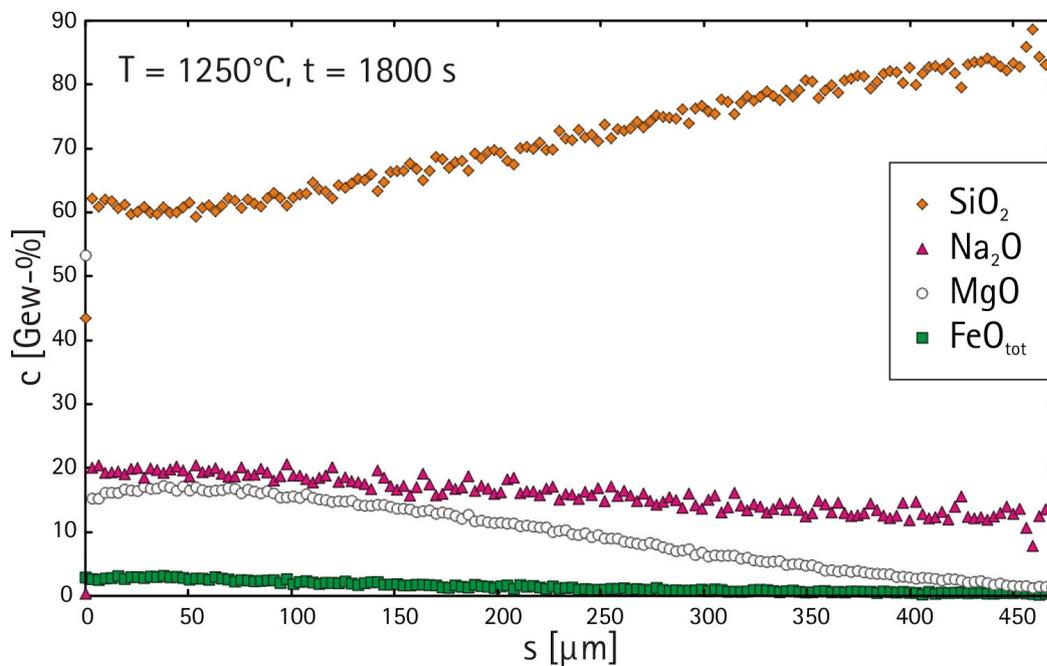


Abbildung 5.26: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für SiO_2 , Na_2O , MgO und FeO_{tot} für das Profil 2 der Probe IHONS3-4 (1250°C, 1800 s, 100 MPa).

Die Diffusionskoeffizienten für Mg sind in der Abbildung 5.27 und die für Fe sind in der Abbildung 5.28 grafisch dargestellt.

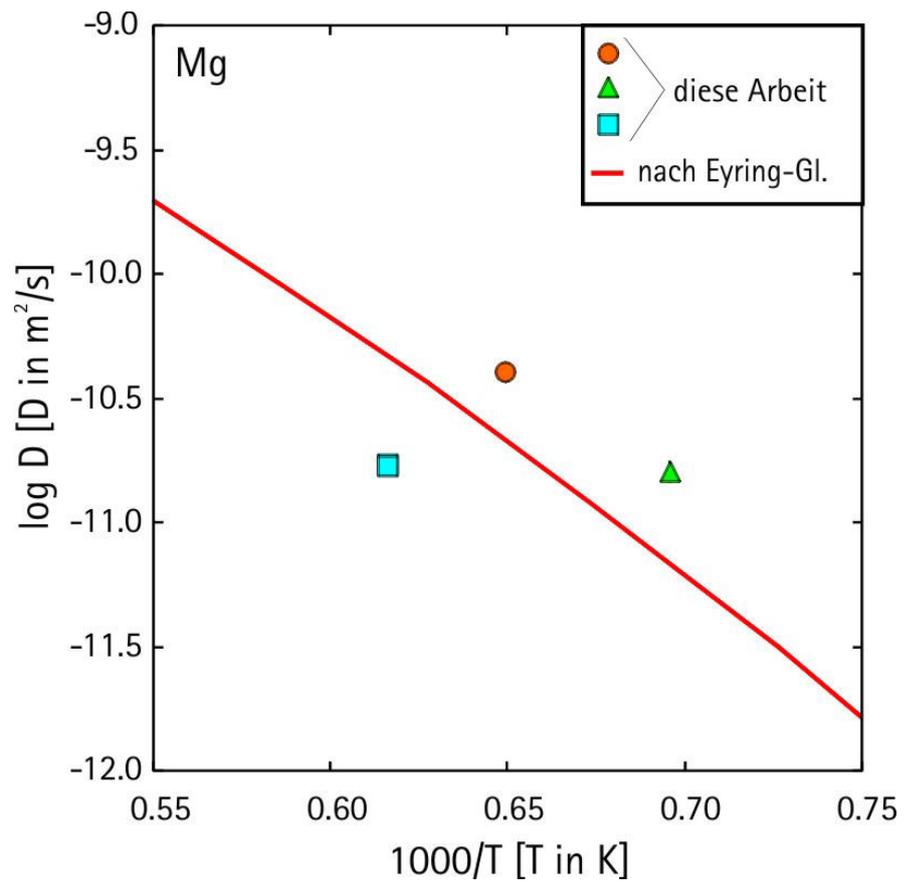


Abbildung 5.27: Die Diffusionskoeffizienten für MgO der Versuche zur diffusen Olivinauflösung in NaS-Schmelze dieser Arbeit. Außerdem sind als Linie die Diffusionskoeffizienten, berechnet nach der Eyring-Gleichung, angegeben.

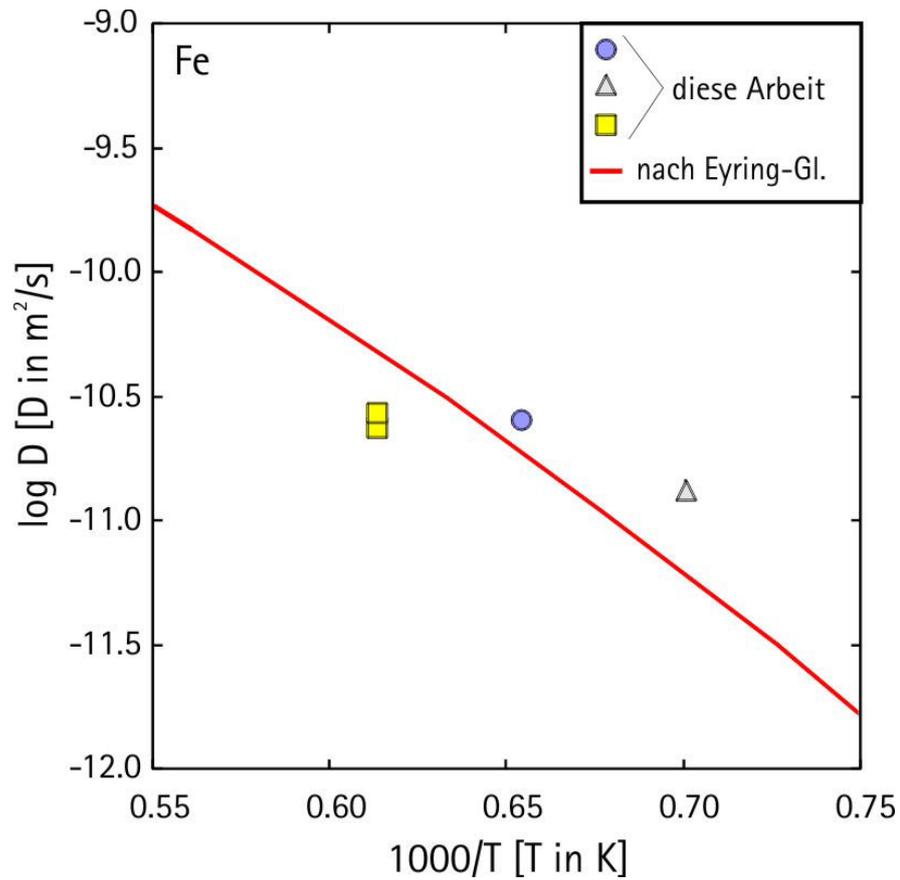


Abbildung 5.28: Die Diffusionskoeffizienten für FeO_{tot} der Versuche zur diffusen Olivinauflösung in NaS-Schmelze dieser Arbeit. Außerdem sind als Linie die Diffusionskoeffizienten, berechnet nach der Eyring-Gleichung, angegeben.

5.4 Diskussion

Im folgenden werden die ermittelten Daten der Experimente zur diffusiven Kristallauflösung diskutiert.

Die in dieser Arbeit ermittelten binären Diffusionskoeffizienten werden mit den mittels der Eyring-Beziehung berechneten Werten verglichen. Die Viskositäten hierfür stammen für Haplobasalt aus SCARFE ET AL. (1983). Die Viskositäten für NCS und NaS wurden mittels der VFT-Gleichung nach BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) (NCS) und FLUEGEL (2007) (NaS) berechnet sowie zusätzlich mittels der *in situ* Beobachtung der konvektiven Kristallauflösung direkt bestimmt.

Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze

Die Experimente dieser Arbeit zur Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze wurden bei unterschiedlichen Drücken (200 MPa, 500 MPa und 1 GPa) durchgeführt. Daher ist die Betrachtung der Druckabhängigkeit der Viskosität und damit auch der Diffusivität nötig. BEHRENS & SCHULZE (2003) haben den Einfluss des Druckes auf die Viskosität im System Albit ($NaAlSi_3O_8$) - Diopsid ($CaMgSi_2O_6$) untersucht. Sie stellten fest, dass im Hochtemperaturbereich eine Druckerhöhung von 0,1 auf 400 MPa eine Viskositätsänderung von lediglich 0,1 log-Einheiten hervorrief und somit innerhalb des Fehlers lag. Dieses System ist vergleichbar mit dem in dieser Arbeit verwendeten System Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) - Diopsid ($CaMgSi_2O_6$). CHEN & ZHANG (2008) haben ebenfalls Experimente zur diffusiven Kristallauflösung in basaltischen Schmelzen durchgeführt. Sie stellten im Druckbereich von 470 MPa bis 1,42 GPa keine Druckabhängigkeit der Viskosität fest. Somit ist bei den Versuchen dieser Arbeit keine Druckabhängigkeit der Viskosität und damit auch keine Druckabhängigkeit der Diffusivität zu erwarten.

Generell ist festzustellen, dass die Reproduzierbarkeit der Daten nicht sehr gut ist. Eine mögliche Ursache könnte das Auftreten von Konvektion sein. Da für die Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze keine Elementkartierungen der Proben angefertigt wurden, kann dies nicht bewiesen werden. Jedoch weist Haplobasaltschmelze eine nicht so intensive Anfälligkeit für Konvektion auf wie die verwendeten NCS- und NaS-Schmelzen. Eine Ursache ist die leicht höhere Viskosität der Haplobasaltschmelze.

Wie auch in der Arbeit von CHEN & ZHANG (2008) dargestellt, diffundiert *Al* am langsamsten von allen betrachteten Elementen auf Grund seiner Eigenschaft als Netzwerkbildner. *Mg*, *Ca* und *Fe* sind Netzwerkwandler und diffundieren daher schneller in der Schmelze.

CHEN & ZHANG (2008) haben die diffusive Olivinauflösung in basaltischer Schmelze bei Drücken von 470 MPa bis 1,42 GPa in einem Piston Zylinder untersucht. In der Abbildung 5.29 sind die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten für *Mg* für einen Druck von 200 MPa und die von CHEN & ZHANG (2008) bestimmten Werte dargestellt. Es ist gut zu erkennen, dass die Werte den gleichen Trend aufweisen und bis auf die Werte von zwei Experimenten um nicht mehr als 0,2 log-Einheiten von den Daten von CHEN & ZHANG (2008) abweichen. Für die Experimente IHMG-9 (1450°C, 714 s, 200 MPa) und IHMG-7 (1350°C, 3774 s, 200 MPa) liegen die berechneten Diffusionskoeffizienten höher als die restlichen Werte. Die Ursache dafür könnte im Einfluss von Konvektion liegen. Beweise dafür konnten allerdings nicht gefunden werden. Die Konzentrationsprofile weisen keine Auffälligkeiten auf. Generell konnte gezeigt werden, dass die in dieser Arbeit in einer IHPV durchgeführten Experimente gut vergleichbare Ergebnisse mit den Experimenten durchgeführt von CHEN & ZHANG (2008) in einem Piston Zylinder lieferten.

Magnetitauflösung in NCS-Schmelze

Um zu testen, ob der Prozess der diffusiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze unter den angewandten Bedingungen ein diffusiv kontrollierter Prozess ist, wurden die Experimente IHMG-5 und IHMG-6 mit gleichen Versuchstemperaturen, jedoch mit Versuchszeiten, die sich um den Faktor zehn unterschieden, durchgeführt. Abbildung 5.30 zeigt die mittels der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für die Versuche IHMG-5 und IHMG-6 aufgetragen gegen s/\sqrt{t} . Wenn es sich um einen diffusiv kontrollierten Prozess handelt, so müssten die beiden Profile deckungsgleich sein. Dies ist nicht vollständig der Fall. Es ist bei allen Versuchen, wie auch bereits durch die Elementkartierungen sichtbar gemacht wurde, Konvektion nie ganz auszuschließen und daher wird geschlussfolgert, dass die berechneten Diffusionskoeffizienten obere Grenzen der Diffusivität darstellen.

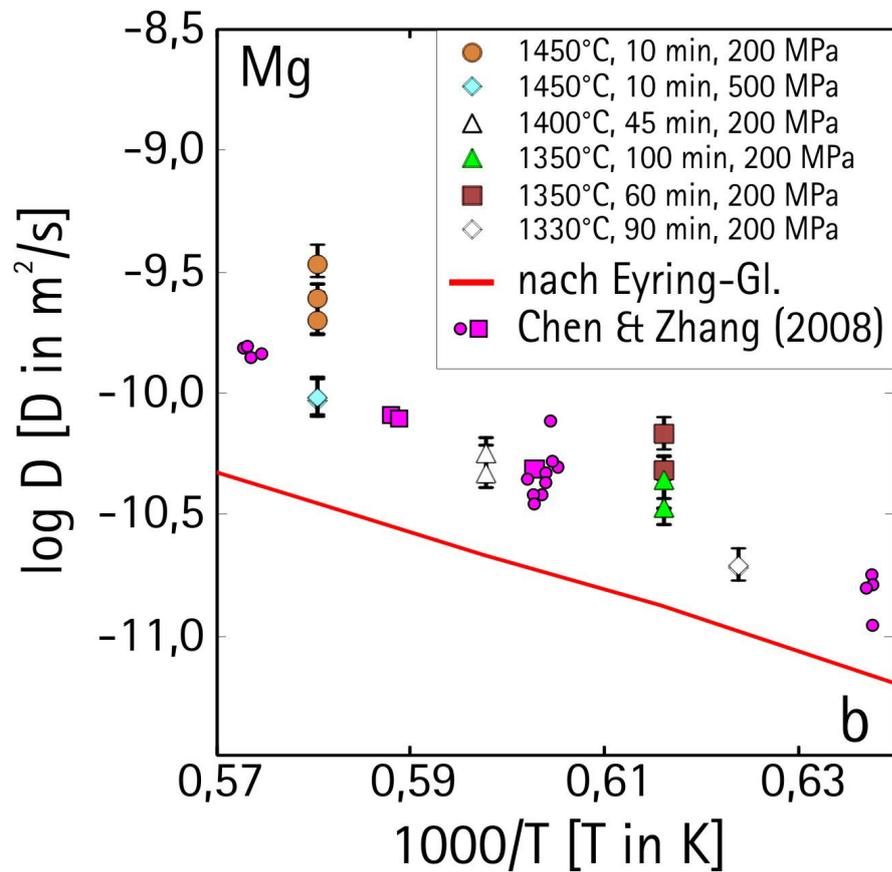


Abbildung 5.29: Die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten für *Mg* für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasalt bei 200 und 500 MPa im Vergleich mit den von CHEN & ZHANG (2008) ermittelten Werten für die Olivinauflösung in basaltischer Schmelze bei 470 MPa bis 1,42 GPa. Die nach der Eyring-Gleichung ermittelten Diffusivitäten gelten nur für Haplobasalt.

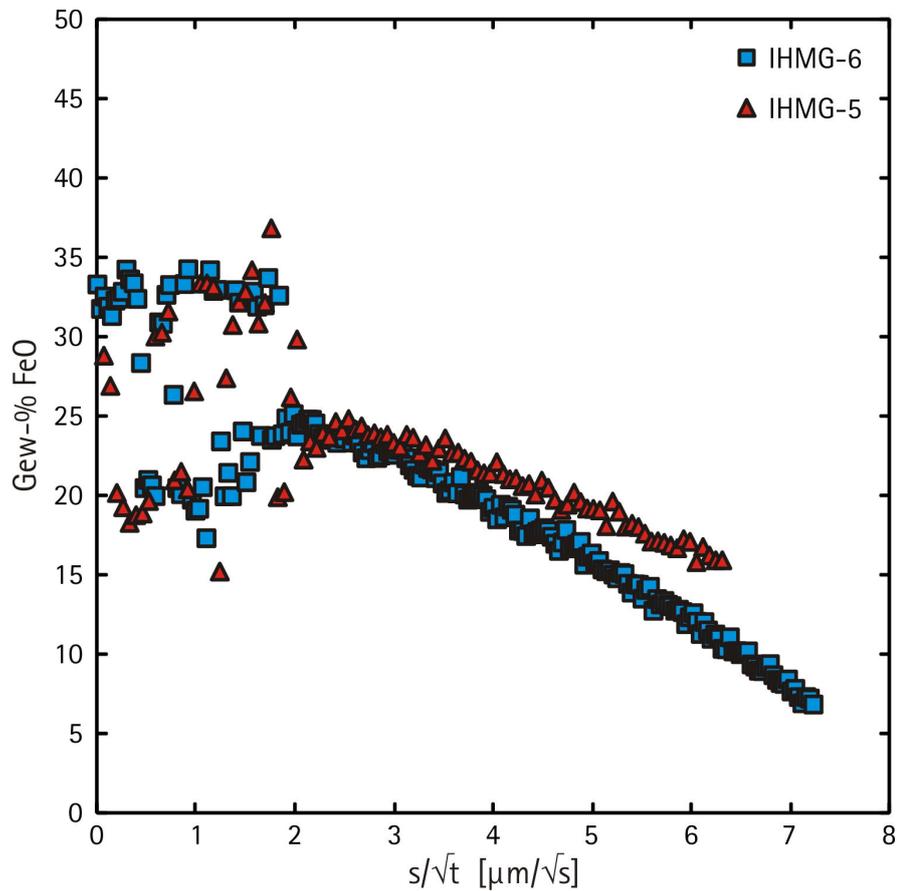


Abbildung 5.30: Konzentrationsprofile der Experimente IHMG-5 und IHMG-6. Diese Experimente wurden beide bei 1100°C, jedoch mit unterschiedlicher Versuchsdauer durchgeführt (IHMG-5, $t = 45$ min; IHMG-6, $t = 450$ min) um zu prüfen, ob der Prozess der diffusiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze diffusionskontrolliert ist.

Nahe der Kontaktfläche sind bei allen Experimenten unter 1300°C Pyroxenkristalle entstanden. Die Ursache dafür dürfte sein, dass bei diesen Temperaturen und den bestehenden FeO_{tot} -Konzentrationen das Stabilitätsfeld der Pyroxene erreicht wird und sich somit Kristalle bilden (wie bereits bei JOACHIM (2008) beschrieben). Durch diese Kristalle werden die Konzentrationsprofile verkompliziert, da im Bereich der Kristalle die FeO_{tot} -Konzentration erhöht ist und in der direkten Umgebung erniedrigt. Dieser gestörte Bereich der Profile wurde beim Fitten der Profile ausgeschlossen. Das gelöste Fe aus dem Magnetit wird in den Kristallen gebunden und ein komplexer Diffusions-/ Reaktionsprozess liegt vor. Gleichzeitig findet direkt an der Kristall-Schmelze-Grenzfläche eine Vergrößerung der gebildeten Pyroxenkristalle statt. Erkennbar ist dieser Prozess an Bereichen entlang der Grenzfläche, die kristallfrei sind und direkt daneben sind große Kristalle zu erkennen. Wie bei BEHRENS & STELLING (2011) beschrieben, können bei der Verwendung von NaS- und NCS-Schmelzen Konvektionsprobleme nicht vollständig unterdrückt werden. Bereits geringe Temperaturgradienten oder chemische Gradienten, die einen Dichtegradienten bewirken, können Konvektion induzieren. Die Konzentrationsprofile und die berechneten Diffusionskoeffizienten sind somit stets mit einem Fehler behaftet, der sich schwer einschätzen lässt. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten können somit eher obere Grenzen der Diffusionskoeffizienten von FeO_{tot} darstellen. Weiterhin ist zu beachten, dass je nachdem mit welchen Einstellungen die Konzentrationsprofile mit der EMPA gemessen wurden, Fehler in der Genauigkeit entstehen. Bei der Messung mit einem Strahldurchmesser von 2 μm ist dieser Fehler minimiert. Allerdings tritt dann ein Fehler dadurch auf, dass bei einer fokussierten Messung eines Glases mit der EMPA das enthaltene Natrium mobilisiert wird. Das führt zu einem Fehler in der Aufsummierung der einzelnen gemessenen Komponenten. Die Summen der Messungen für die Na-haltigen Gläser lagen meist zwischen 95 und 98. Dies liefert einen Hinweis auf einen Verlust von Natrium während der Messung. Bei der Betrachtung der Konzentrationsprofile für alle im System befindlichen Komponenten fällt z.B. bei der Probe IHMG-8 auf (Abbildung 5.13), dass die Na_2O -Konzentration im Bereich höherer FeO_{tot} -Konzentration ansteigt. Die Aktivität von Na_2O ist somit in einer NCS-Schmelze, die FeO enthält geringer als in einer reinen NCS-Schmelze. Die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten für FeO_{tot} in NCS-Schmelze sind in der Abbildung 5.31 mit denen

für Spurenelementkonzentrationen von FeO_{tot} in NCS-Schmelze ermittelt von BEHRENS & HAACK (2007) gemeinsam dargestellt. Es fällt auf, dass die Probe IHMG-3 (1300°C, 20 min, 100 MPa) den einzigen Wert geliefert hat, der mit den Daten von BEHRENS & HAACK (2007) in guter Übereinstimmung ist. Diese Probe ist die einzige, bei der sich keine Kristalle während des Versuchs gebildet haben. Es ist also zu schlussfolgern, dass die berechneten Diffusionskoeffizienten für die Proben, bei denen sich Kristalle gebildet haben, eher als Näherung zu betrachten sind. Die Diffusionskoeffizienten der Proben IHMG-5 (1100°C, 45 min, 100 MPa) und IHMG-6 (1100°C, 450 min, 100 MPa) sind um etwa eine Log-Einheit geringer als die Daten von BEHRENS & HAACK (2007). Eine Ursache könnte sein, dass die in dieser Arbeit berechneten Diffusionskoeffizienten nicht konstant, sondern konzentrationsabhängig sind. Die in die Schmelze gelöste Eisenmenge ist deutlich größer als bei den Experimenten von BEHRENS & HAACK (2007). Diese untersuchten die Spurenelementdiffusion wobei eine Seite des Diffusionspaares 0,1 Gew-% Eisen enthielt. Wohingegen die Grenzflächenkonzentrationen C_0 von FeO_{tot} in der NCS-Schmelze, die in dieser Arbeit verwendet wurde, zwischen 31 und 45 Gew-% waren. Eine weitere Ursache für die Abweichung der Daten von denen von BEHRENS & HAACK (2007) dürfte sein, dass sich wie bereits beschrieben, Diffusion und Konvektion überlagern und die Diffusionskoeffizienten eher obere Grenzen darstellen. Die Probe IHMG-6 ist durch die lange Versuchszeit von 450 min für Konvektion sehr anfällig, da in diesem Zeitraum geringe Temperaturschwankungen (um etwa 8°C) in der IHPV nicht zu vermeiden sind. Diese Schwankungen können in dem untersuchten System bereits ausreichen um Konvektion zu indizieren. Die Versuchsdauer sollte somit so kurz wie möglich gewählt werden.

Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze

Es traten bei einigen Versuchen zur diffusiven Magnetitauflösung in NaS sog. Quenchkristalle (Quench, engl. = Abschrecken) auf (siehe Abbildung 5.21 oben). Diese entstanden durch eine Übersättigung an Fe in der Schmelze während der Abkühlung. Diese Magnetite weisen ein skeletales oder dendritisches Wachstum auf. Um die Bildung dieser Kristalle zu verhindern, hätte die Abkühlrate erhöht werden müssen. Dies wäre allerdings nur mit der Rapid-Quench-Technik der IHPV (siehe z.B. STELLING (2009))

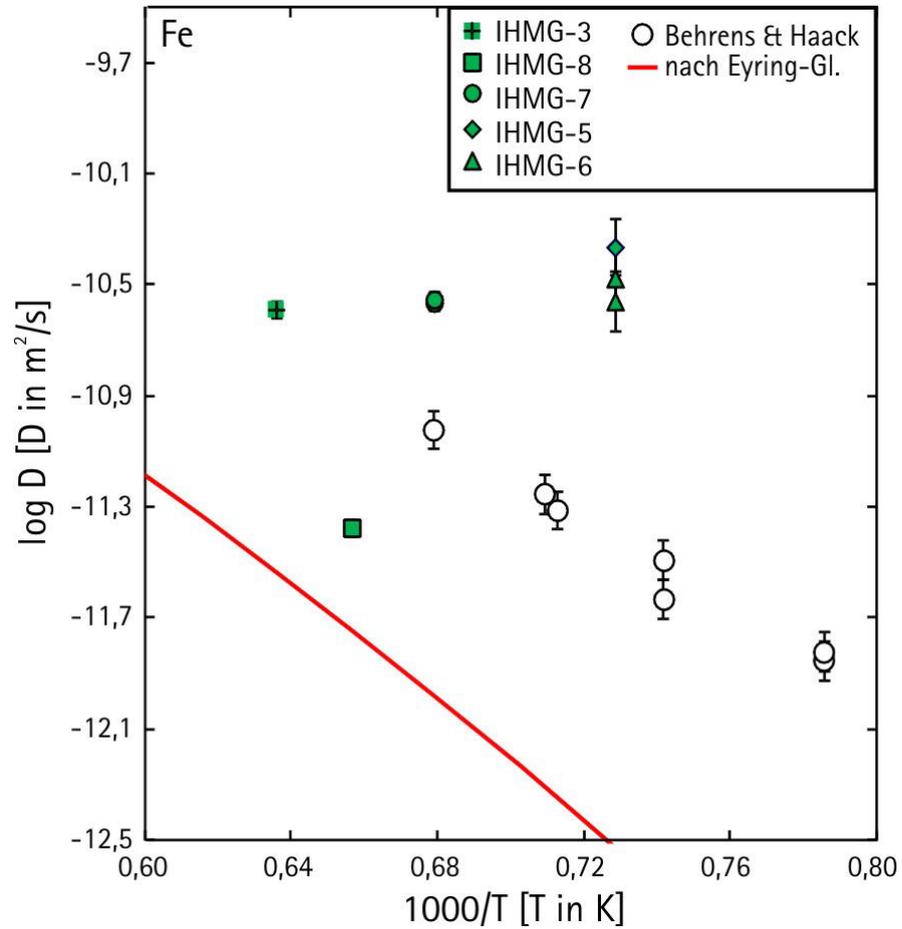


Abbildung 5.31: Die Diffusionskoeffizienten für FeO_{tot} der Versuche zur diffusiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze dieser Arbeit verglichen mit den Daten von BEHRENS & HAACK (2007). Des Weiteren sind als Linie die Diffusionskoeffizienten berechnet nach der Eyring-Gleichung angegeben.

möglich gewesen. Diese Technik wurde nicht eingesetzt, da durch das Herabfallen der Kapsel möglicherweise Konvektionseffekte induziert worden wären.

Bei der Olivinauflösung ändert sich die SiO_2 -Konzentration in der Schmelze von etwa 80 Gew-% in der reinen NaS-Schmelze bis zu 60 Gew-% nah am sich auflösenden Olivin. Die Ursache ist, dass Olivin eine SiO_2 -Konzentration von 43 Gew-% enthält. Dahingegen wird bei der Magnetitauflösung der Schmelze nur FeO hinzugefügt. In den Elementkartierungen der Proben sind, wie auch bei der Magnetitauflösung in NCS-Schmelze bereits diskutiert, stets leichte bis kräftige Aufwölbungen der Diffusionsschichten zu erkennen. Dies spricht für einen leichten bis kräftigen Einfluss von Konvektionserscheinungen. Wie auch bei NCS-Schmelze ist die geringe Viskosität die Ursache. Die Schmelze ist sehr sensibel Störungseinflüssen gegenüber. Ein leichter Temperaturgradient kann bereits Konvektion initiieren und je länger die Experimente dauern, desto stärker wird der konvektive Einfluss. Auch die neue, flache Kapselgeometrie konnte hierbei lediglich eine geringe Verbesserung bewirken. Der Vorteil der flachen Geometrie ist allerdings, dass breitere, wenig gestörte Bereiche vorhanden sind und eine Bestimmung der Diffusionskoeffizienten über mehrere Konzentrationsprofile möglich wird.

Kapitel 6

Ergebnisse und Diskussion der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung dargestellt. Die Experimente werden hinsichtlich der Qualität der Ergebnisse diskutiert. Die experimentell ermittelten Parameter sind die Durchmesser der Kristalle vor, während und nach dem Experiment, die Absinkgeschwindigkeiten und die Dicken der Grenzschichten um die Kristalle. Eine Berechnung der Mengen der Komponenten, die beim Auflösungsprozess in die Schmelzen abgegeben wurden, ist mit gewissen Einschränkungen möglich, wie später erläutert wird. Um die in dieser Arbeit ermittelten Ergebnisse mit der Theorie der konvektiven Kristallauflösung vergleichen zu können, werden zusätzliche Parameter benötigt. Diese sind D (der Diffusionskoeffizient der prozesskontrollierenden Komponente) und C_0 (die Konzentration der prozesskontrollierenden Komponente am Kontakt Kristall / Schmelze). Wie bereits im Kapitel 5 erläutert, wurden diese Parameter durch Experimente zur diffusiven Kristallauflösung sowie aus Literaturdaten gewonnen. Der Parameter C_0 konnte auch direkt aus den konvektiven Experimenten ermittelt werden, und zwar aus Profilen gemessen mit der EMPA mit einem geringen Strahldurchmesser über die Diffusionszone. Die Experimente zur diffusiven Kristallauflösung wurden bei 100 MPa durchgeführt und somit nicht unter den gleichen Druckbedingungen wie die Experimente zur konvek-

tiven Kristallauflösung (1 atm). DEL GAUDIO & BEHRENS (2009) beschrieben im Druckbereich um 100 MPa für ähnliche Schmelzsysteme eine sehr geringe Druckabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten. Eine Übertragbarkeit der aus den diffusiven Experimenten errechneten Diffusionskoeffizienten auf die Modellierung der konvektiven Kristallauflösung bei Umgebungsdruck ist somit möglich. Es wurde mittels der Theorie der konvektiven Kristallauflösung modelliert, welche Sinkgeschwindigkeit, Sinktiefe, Auflösungsrate und Grenzschichtdicke ein Kristall bei bestimmten Bedingungen haben sollte. Bei diesen Bedingungen wurden dann Experimente durchgeführt und die Resultate werden im Folgenden mit dem Modell verglichen. Für die verwendeten Schmelzen und Versuchsbedingungen waren die berechneten Reynoldszahlen (Re) wie in Anhang C.1 angegeben zwischen $1,39 \cdot 10^{-4}$ und $1,08 \cdot 10^{-7}$ und damit sehr viel kleiner als 1 und es konnte Stokes Gesetz angewandt werden.

6.1 Experimente mit *ex situ* - Beobachtung

Bei den Versuchen in Platin-Tiegeln konnte die Kristallposition nur nach dem Experiment an der aufgesägten und mit Epoxidharz getränkten Glasprobe gemessen werden. Der Vorteil dieser Experimente war, dass nach dem Experiment ein sehr schnelles Abkühlen in Wasser möglich war (innerhalb von etwa 1 Minute war die Schmelze deutlich unter T_g abgekühlt. Die Platinkapsel, die die Probe umgab, hielt die Probe in ihrer Form. Nach der Abkühlung konnte die Probe an einem Stück erhalten werden (siehe Abbildung 3.14). Diese Versuche dienten primär als Vorversuche um verschiedene selbst entworfene Versuchsaufbauten zu testen. Dabei wurde vor allem untersucht nach welcher Haltezeit bei Versuchstemperaturen eine blasenfreie Schmelze vorlag. Außerdem wurde versucht, einen Versuchsaufbau zu entwickeln bei dem die Kristalle möglichst mittig auf die Schmelzoberfläche fallen. Der am besten funktionierende Versuchsaufbau wurde für die *in situ* Versuche eingesetzt und ist in der Abbildung 3.15 auf der rechten Seite skizziert. Weitere Daten konnten aus diesen Versuchen nicht gewonnen werden.

6.2 Experimente mit *in situ* - Beobachtung

Sämtliche Experimente mit *in situ* - Beobachtung der konvektiven Kristallauflösung wurden am TNO in Eindhoven in den Niederlanden durchgeführt. In Tabelle 6.1 findet sich eine Auflistung von allen durchgeführten Experimente mit *in situ* - Beobachtung. Die Abbildungen 6.1 a und b zeigen exemplarisch je drei *in situ* aufgezeichnete Bilder der konvektiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze bzw.. der Olivinauflösung in NaS-Schmelze. Die schwarze Magnetitkugel bzw. dunkel erscheinende Olivinkugel und die aus der Auflösung resultierende dunkle Spur oberhalb des fallenden Kristalls sind deutlich zu erkennen. Eine Abnahme des Kristalldurchmessers ist ebenfalls erkennbar.

Bei der Betrachtung der Kristalle nach den Versuchen sind vereinzelt Risse zu erkennen. Da die Risse nicht mit Schmelze verfüllt sind und z.T. durch Kristall und Schmelze verlaufen, kann man darauf schließen, dass sie während des Quenchvorganges entstanden sind. Die Ursache dafür sind die verschiedenen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Kristallen und Schmelze und die rasche Abkühlung nach Versuchsende.

Die Versuchsverläufe und Besonderheiten von allen durchgeführten Experimenten mit *in situ* - Beobachtung sind in Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 angegeben. Generell kann bemerkt werden, dass das gewünschte zentrale Absinken der Kugel in der Tiegelmitte nur selten erreicht wurde. Lediglich bei den Versuchen NCS-1atm-T4, NCS-1atm-T1, NCS-1atm-T3 und NaS-1atm-A2 konnte ein zentrales Absinken erreicht werden. Bei einigen Versuchen war ein leicht dezentrales Absinken zu beobachten und bei einigen Versuchen sank die Kugel sehr nah an der Tiegelwandung ab. Außerdem traten beim Eintauchen der Kugel in die Schmelze oft Blasen um die Kugel auf und teilweise bremsen diese das initiale Absinken der Kugel oder verursachten in einem Fall (bei Versuch NaS-1atm-A2) eine horizontale Bewegung der Kugel an der Schmelzoberfläche. Diese Störungen sind in den Ort-Zeit-Kurven (siehe Abbildung 6.2 b) zu sehen. Bei der Auswertung der Versuche ist zu beachten, dass die Positionen der Kugeln zu Beginn des Versuches, wenn noch Blasen anhafteten, nicht für die Berechnung der Sinkgeschwindigkeiten herangezogen werden konnten, da ein verlangsamtes Absinken auftrat. Für die Experimente NCS-1atm-xx wurde die Entfernung der Kugel zur

Tiegelwandung ausschließlich aus den *in situ* aufgezeichneten Fotos abgemessen. Bei der zweiten Versuchsreihe mit den Namen NaS-atm-xx wurden zusätzlich direkt nach dem Versuchsende Fotos des Tiegels außerhalb des Ofens gemacht. Diese Fotos hatten den Vorteil, dass sie aus zwei senkrechten Blickrichtungen aufgenommen wurden und somit auch die dritte Raumrichtung des Tiegels betrachtet werden konnte. Somit konnte der kleinste Abstand der Kugel zur Tiegelwandung gemessen werden (siehe c in Abbildung 6.2) und daraus die Faxenkorrekturfaktoren (siehe 2.33) berechnet werden. Allerdings ist zu beachten, dass auch bei dieser Auswertung die Krümmung des Tiegels eine Verzerrung der Fotografien mit sich bringt und damit einen systematischen Fehler in die Werte des Abstandes der Kugel zur Tiegelwandung hineinbringt. Bei den Versuchen mit der Schmelzzusammensetzung NaS war zu beobachten, dass die Quarztiegel nach einigen Minuten bei Versuchstemperaturen begannen trüb zu werden. Mit der Versuchszeit nahm diese Trübung immer mehr zu und somit wurde die Messung der Kugelpositionen und Durchmesser erschwert und folglich ungenauer. Die Ursache war eine chemische Reaktion der Schmelze mit dem Quarztiegel, die zur Korrosion des Tiegels führte. Diese Beobachtung trat auch bei NCS-Schmelze auf, die Trübung trat allerdings erst nach längerer Versuchszeit auf. Beim Abkühlen der Glastiegel nach den Versuchen bei Raumtemperatur zerbrachen die Gläser in sehr viele kleine Bruchstücke. Um dem entgegen zu wirken, wurden die Glastiegel nach den Versuchen zügig in einen Temperofen überführt, der auf eine Temperatur etwa 50°C über T_G eingestellt war. Der Ofen wurde dann mit etwa $2^{\circ}\text{C} / \text{min}$ auf Raumtemperatur heruntergefahren um die Proben zu tempern. Dennoch waren die Proben danach besonders an den Kontaktflächen zu den Glastiegeln sehr stark gerissen. Die Ursache dafür liegt in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von den NCS- und NaS-Gläsern und den aus reinem SiO_2 bestehenden Tiegeln.

Tabelle 6.1: Versuche zur Konvektiven Kristallauflösung mit *in situ* - Beobachtung

Name	Datum	T Ziel [°C]	T an der Probe	t Fallzeit [h:mm:ss]	s Sinktiefe [mm]	Kristall	r Kristall [µm]	Schmelze	äußerer Tiegeldurchm. [mm]
NCS-1atm-T4	26.08.09	1400	1454	0:04:10	49	Magnetit	573	NCS	21
NCS-1atm-T8	27.08.09	1350	1404	0:17:40	39	Magnetit	533	NCS	20
NCS-1atm-T1	26.08.09	1279	1335	0:13:58	41	Magnetit	517	NCS	20
NCS-1atm-T7	27.08.09	1280	1335	0:03:58	54	Magnetit	1020	NCS	21
NCS-1atm-T2	26.08.09	1195	1233	0:09:52	43	Magnetit	983	NCS	21
NCS-1atm-T3	26.08.09	1180	1232	0:24:59	49	Magnetit	581	NCS	21
NCS-1atm-T5	27.08.09	1090	1136	0:30:40	53	Magnetit	998	NCS	21
NCS-1atm-T6	27.08.09	1000	1051	0:45:22	29	Magnetit	981	NCS	21
NaS-1atm-A6	06.12.11	1300	1296	0:34:56	28	Olivin	574	NaS	19
NaS-1atm-B4	07.12.11	1300	1296	0:04:52	79	Magnetit	1066	NaS	20
NaS-1atm-A2	06.12.11	1250	1246	0:38:46	35	Olivin	571	NaS	19
NaS-1atm-A1	06.12.11	1200	1197	0:21:08	45	Magnetit	542	NaS	19
NaS-1atm-A5	06.12.11	1150	1146	0:55:30	32	Magnetit	508	NaS	19
NaS-1atm-B3	07.12.11	1150	1146	0:41:38	43	Olivin	968	NaS	19
NaS-1atm-B1	07.12.11	1100	1096	0:21:50	63	Magnetit	1190	NaS	19
NaS-1atm-B2	07.12.11	1100	1096	1:30:26	67	Olivin	1054	NaS	19
NaS-1atm-A3	06.12.11	1050	1047	0:34:46	44	Magnetit	1077	NaS	19
NaS-1atm-A4	06.12.11	1050	1046	1:07:22	24	Olivin	1066	NaS	19

T Ziel = die am Ofen eingestellte Temperatur

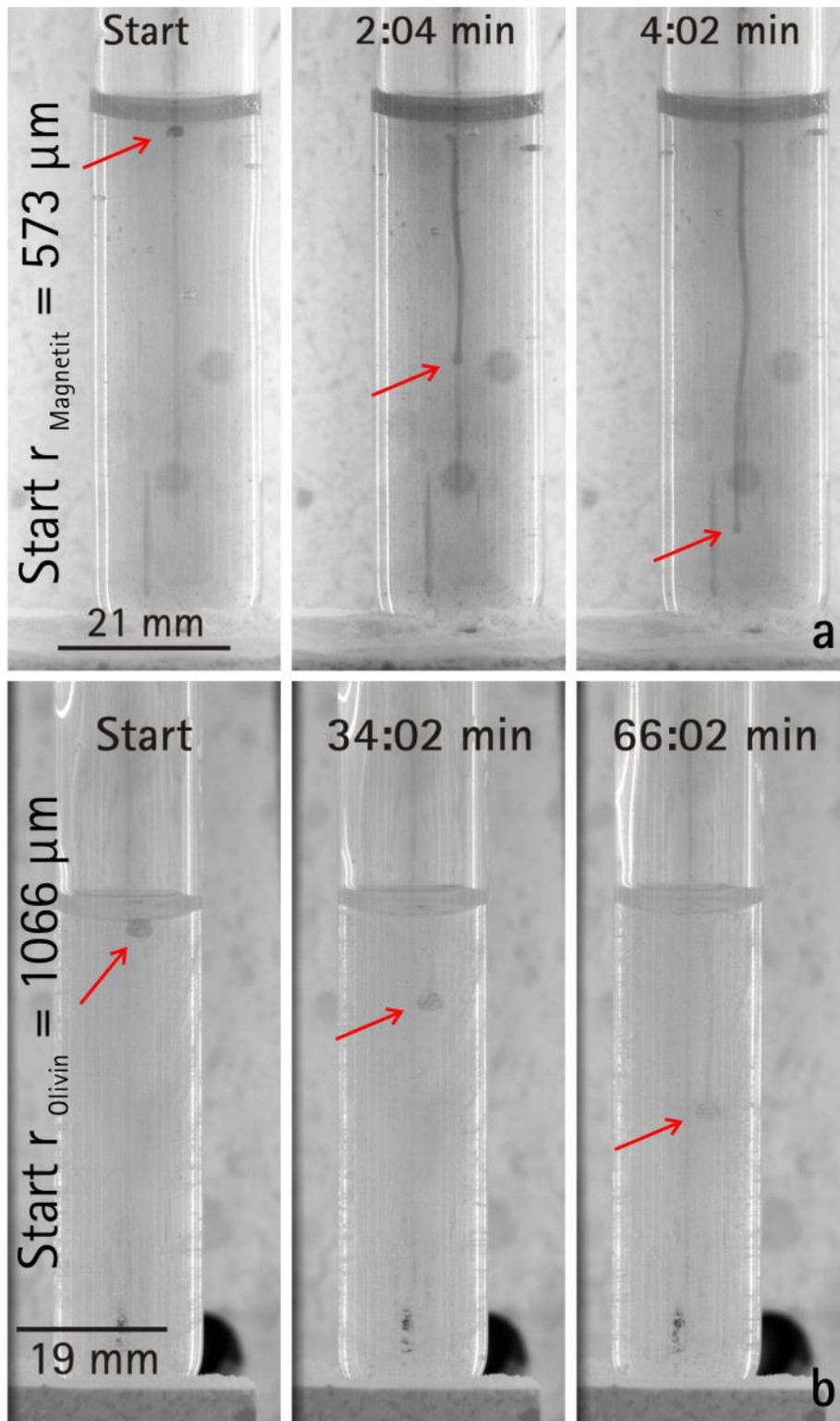


Abbildung 6.1: a) *in situ* aufgezeichnete Bilder der konvektiven Magnetitauflösung in NCS Schmelze, hier drei Bilder des Versuches NCS-1atm-T4 bei 1454 °C. Die schwarze Magnetitkugel und die aus der Auflösung resultierende sehr dunkle Spur oberhalb des fallenden Kristalls sind deutlich zu erkennen. Eine Abnahme des Kristalldurchmessers ist ebenfalls erkennbar. b) *In situ* aufgezeichnete Bilder der konvektiven Olivinauflösung in NaS-Schmelze, hier drei Bilder des Versuches A4 bei 1046 °C. Die dunkle Olivinkugel und die aus der Auflösung resultierende dunkle Spur oberhalb des fallenden Kristalls sind deutlich zu erkennen. Die roten Pfeile zeigen auf den sinkenden Kristall.

Tabelle 6.2: Bewertung der einzelnen *in situ* - Experimente hinsichtlich ihrer Qualität und Auswertbarkeit

Name, T, t	Absinken	Fallspur	Besonderheiten	Tiegel	Messung	Fazit
NCS-1atm-T4 1454°C 0:04:10	zentral	nahezu gerade		klar	Durchmesser- abnahme messbar	
NCS-1atm-T8 1404°C 0:17:40	Kugel nah an der Tiegelwandung		möglicherweise Kugel vor Eintritt in Schmelze zerbrochen			wird nicht berücksichtigt
NCS-1atm-T1 1335°C 0:13:58	zentral	leicht schräg		klar	Durchmesser- abnahme messbar	
NCS-1atm-T7 1335°C 0:03:58	Kugel zu Beginn nah an der Tiegelwandung	gestört	Tiegel wurde während des Versuchs etwas angehoben und gedreht = Störung!	klar		wird nicht berücksichtigt
NCS-1atm-T2 1233°C 0:09:52	dezentral ungestörtes Fallen	gerade		klar	Durchmesser- abnahme messbar	
NCS-1atm-T3 1232°C 0:24:59	zentral	nahezu gerade	am Tiegelrand viele kleine Bläschen, die aufsteigen	leicht trüb	Durchmesser- abnahme messbar	
NCS-1atm-T5 1136°C 0:30:40	leicht dezentral ungestörtes Fallen	gerade		trüb	Kugel unscharf Durchmessermessung nur ungenau	
NCS-1atm-T6 1051°C 0:45:22	zentral	nicht erkennbar	beim Eintritt in die Schmelze Kugel kurz an Oberfläche gestoppt bevor Absinken beginnt	trüb	Kugel sehr unscharf Durchmessermessung nicht möglich	
NaS-1atm-A6 1296°C 0:34:56	dezentral	zu Beginn leicht gestört		leicht trüb	Durchmesser- abnahme messbar	

Tabelle 6.3: Fortsetzung: Bewertung der einzelnen *in situ* - Experimente hinsichtlich ihrer Qualität und Auswertbarkeit

Name	Absinken	Fallspur	Besonderheiten	Tiegel	Messung	Fazit
NaS-1atm-B4 1296°C 0:04:52	dezentral zu Beginn, dann Kugel sehr nah an der Tiegelwandung	nahezu gerade				wird nicht berücksichtigt
NaS-1atm-A2 1246°C 0:38:46	zentral	leicht gestört	zu Beginn viele Blasen um Kugel = Bremsen des Falls und horizontales Bewegen der Kugel	leicht trüb	Durchmesser- abnahme messbar	
NaS-1atm-A1 1197°C 0:21:08	leicht dezentral	leicht gestört	zu Beginn viele Blasen um Kugel = Bremsen des Falls	klar	Durchmesser- abnahme messbar	
NaS-1atm-A5 1146°C 0:55:30	dezentral	gestört	möglicherweise Kugel vor Eintritt in Schmelze zerbrochen	leicht trüb		wird nicht berücksichtigt
NaS-1atm-B3 1146°C 0:41:38	Kugel sehr nah an der Tiegelwandung	nahezu gerade	zu Beginn viele Blasen um Kugel = Bremsen des Falls			wird nicht berücksichtigt
NaS-1atm-B1 1096°C 0:21:50	zu Beginn dezentral	gerade	zu Beginn viele Blasen um Kugel = Bremsen des Falls		Durchmesser- abnahme messbar	
NaS-1atm-B2 1096°C 1:30:26	zum Ende Kugel sehr nah an der Tiegelwandung	gerade	zu Beginn noch relativ lange Blasen an der Kugel = Abbremsen!:			wird nicht berücksichtigt
NaS-1atm-A3 1047°C 0:34:46	dezentral	gerade	wenige Blasen zu Beginn an der Kugel	klar		
NaS-1atm-A4 1046°C 1:07:22	dezentral	gerade	zu Beginn viele Blasen um Kugel = Bremsen des Falls	trüb	Kugel unscharf Durchmesser- messung nur ungenau	

Es wurden aus den einzelnen Bildern der *in situ* - Fallversuche die Kristallpositionen mit der Zeit sowie wenn möglich die Änderung der Kristalldurchmesser mit der Zeit mit dem Grafikprogramm *COREL Draw X3* gemessen. Es war durch die *in situ* - Aufzeichnung möglich, die Kristallposition mit der Zeit genau zu registrieren und daraus die Fallgeschwindigkeit zu bestimmen. Die Auflösung der *in situ* aufgezeichneten Bilder war bei den Versuchen mit NCS- und NaS-Schmelze verschieden. Bei den Versuchen mit NCS-Schmelze entsprach ein Pixel $57\ \mu\text{m}$ und bei den Versuchen mit NaS-Schmelze entsprach ein Pixel $68\ \mu\text{m}$. Zu beachten war die erhebliche Verzerrung der *in situ* aufgezeichneten Bilder, die durch den runden Glastiegel zustande kam. Generell war die Verzerrung entlang der vertikalen Achse am geringsten, da der Tiegel dort keine Krümmung aufwies. Die Position in Abhängigkeit von der Zeit ließ sich somit aus den *in situ* aufgezeichneten Bildern recht genau bestimmen. Die Kristalldurchmesser nach den erfolgten Versuchen wurden aus Scanbildern gemessen. Dafür wurden die polierten Dünnschliffe mit einem handelsüblichen Dokumentenscanner mit einer Auflösung von 2100 dpi gescannt. Ein Pixel in diesen Scanbildern entspricht $21\ \mu\text{m}$. Abbildung 6.2 a zeigt die ermittelten Kugeldurchmesser und Kugelpositionen aufgetragen gegen die Fallzeit an einem Beispiel der konvektiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze (Versuch NCS-1atm-T4 bei $1454\ ^\circ\text{C}$). Abbildung 6.2 b zeigt ein Beispiel für die Magnetitauflösung in NaS-Schmelze. Die Diagramme aller anderen Versuche sind im Anhang B aufgelistet. Die Steigung der Regressionsgeraden der Kugelposition entspricht der mittleren Fallgeschwindigkeit u . Aus der Fallgeschwindigkeit konnte über Stokes Gesetz die Viskosität berechnet werden. Die Ergebnisse dazu sind in Kapitel 6.2.1 dargestellt.

In Tabelle 6.4 sind die Ergebnisse der Versuche zur konvektiven Kristallauflösung mit *in situ* - Beobachtung dargestellt. Die Tabelle beinhaltet die Faxenkorrekturfaktoren c_F , die Radienabnahmen r_A , die Sinktiefen s und die Fallgeschwindigkeiten u der Kristalle. Außerdem sind die nach Gleichung 2.23 für β berechneten Werte und die gemessenen Werte für die effektive Grenzschichtdicke δ angegeben. Die Grenzschichtdicken wurden an Hand von Profilmessungen mittels EMPA im Winkel von 90° zur Fallrichtung der Kugel ermittelt. Abbildung 6.3 und Abbildung 6.4 zeigen diese Profile. Abbildung 6.5 zeigt exemplarisch BSE-Bilder der Grenzschichten um die angelösten Kristalle der Versuche NCS-1atm-T1, NCS-1atm-T2, NaS-1atm-A1 und NaS-1atm-

B2. Es ist zu erkennen, dass sowohl bei Magnetit als auch Olivin die Grenzflächen zwischen Kristall und Schmelze eine glatte Kontur aufweisen.

Tabelle 6.4: Ergebnisse der konvektiven Kristallauflösung.

Name	T [°C]	t [s]	r [μm]	r_A [μm]	c_F	s [mm]	u [mm/s]	β	δ [μm]
NCS-1atm-T4	1454	250	573	212	0,87	50	0,230	1,38	n.m.
NCS-1atm-T1	1335	838	517	175	0,85	51	0,056	1,00	42
NCS-1atm-T2	1233	592	983	75	0,56	46	0,083	0,82	48
NCS-1atm-T3	1232	1499	581	200	0,77	46	0,032	0,82	n.m.
NCS-1atm-T5	1136	1840	998	53	0,67	59	0,030	0,47	40
NCS-1atm-T6	1051	2722	981	182	0,77	23	0,0081	0,33	50
NS3-1atm-A6	1296	2096	574	162	0,79	28	0,017	0,58	n.m.
NS3-1atm-A2	1246	2326	571	202	0,84	36	0,019	2,49	85
NS3-1atm-A1	1197	1268	542	98	0,85	45	0,037	0,81	48
NS3-1atm-B1	1096	1310	1190	15	0,62	65	0,051	0,54	n.m.
NS3-1atm-A3	1047	2086	1077	n.m.	0,70	53	0,026	0,39	51
NS3-1atm-A4	1046	4042	1066	33	0,45	27	0,0073	0,81	102

c_F = Faxenkorrekturfaktor, r = Radius vor dem Experiment, r_A = Radiusabnahme

s = Sinktiefe, u = mittlere Sinkgeschwindigkeit, β siehe Formel 2.23

δ = Grenzschichtdicke gemessen 90° zur Sinkrichtung, n.m. = nicht messbar

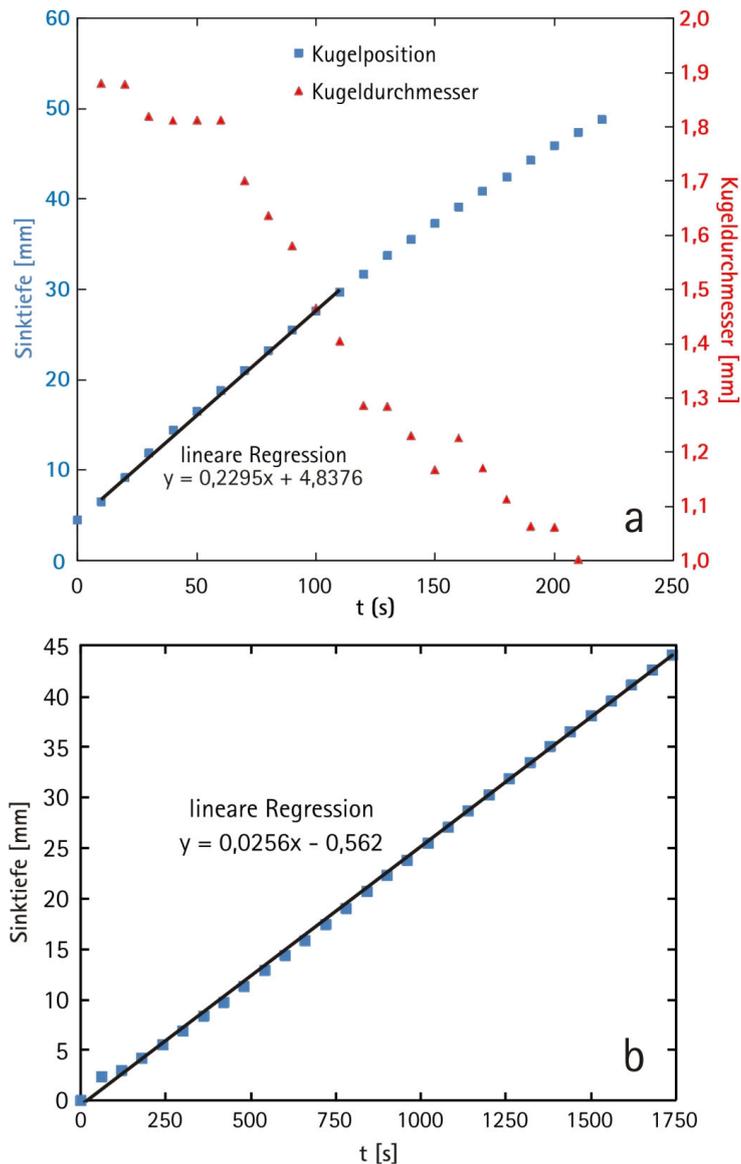


Abbildung 6.2: a) Die aus den *in situ* Fotos ermittelten Kugeldurchmesser und Kugelpositionen, hier ein Beispiel der konvektiven Magnetitauflösung in NCS Schmelze (Versuch NCS-1atm-T4 bei 1454 °C). b) Beispiel für die Ermittlung der mittleren Fallgeschwindigkeit u aus den *in situ* aufgezeichneten Fotos für den Versuch NaS-1atm-A3 (Magnetitauflösung in NaS-Schmelze bei 1046 °C). Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der mittleren Fallgeschwindigkeit u . c) Beispiel für die Ermittlung des effektiven Tiegelradius R_w = effektiver Tiegelradius inklusive der Dicke der Tiegelwandung aus einer Fotografie direkt nach Versuchsende (hier für den Versuch NaS-1atm-B4). Die Tiegelwandung ist 2 mm dick.

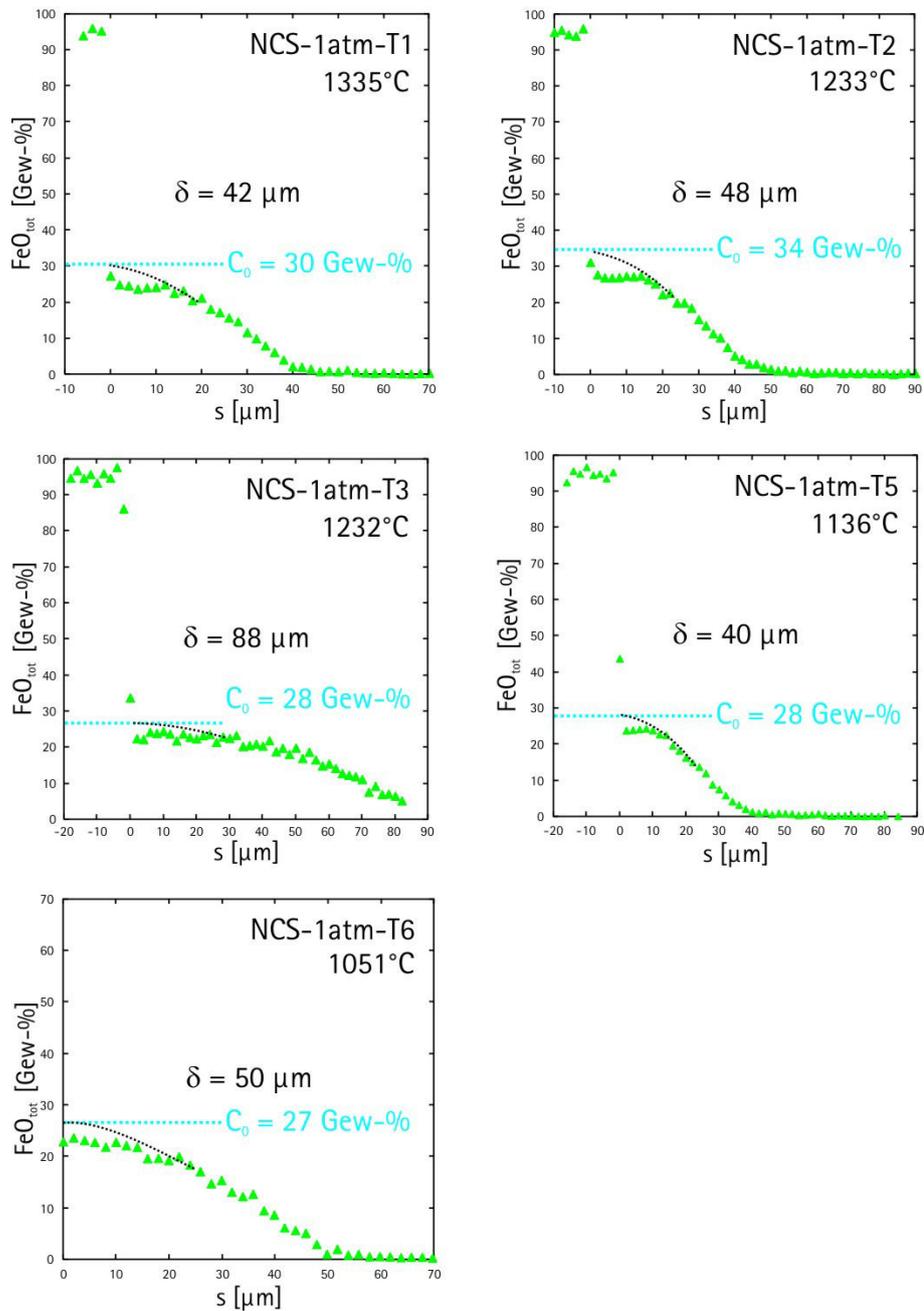


Abbildung 6.3: Bestimmung der effektiven Grenzsichtdicken δ und Grenzflächenkonzentrationen C_0 für die Experimente in NCS-Schmelze. Die EMPA-Profile wurden 90 Grad zur Kugelfront gemessen. Der Magnetit befindet sich links und die Grenzsicht bei $s = 0$.

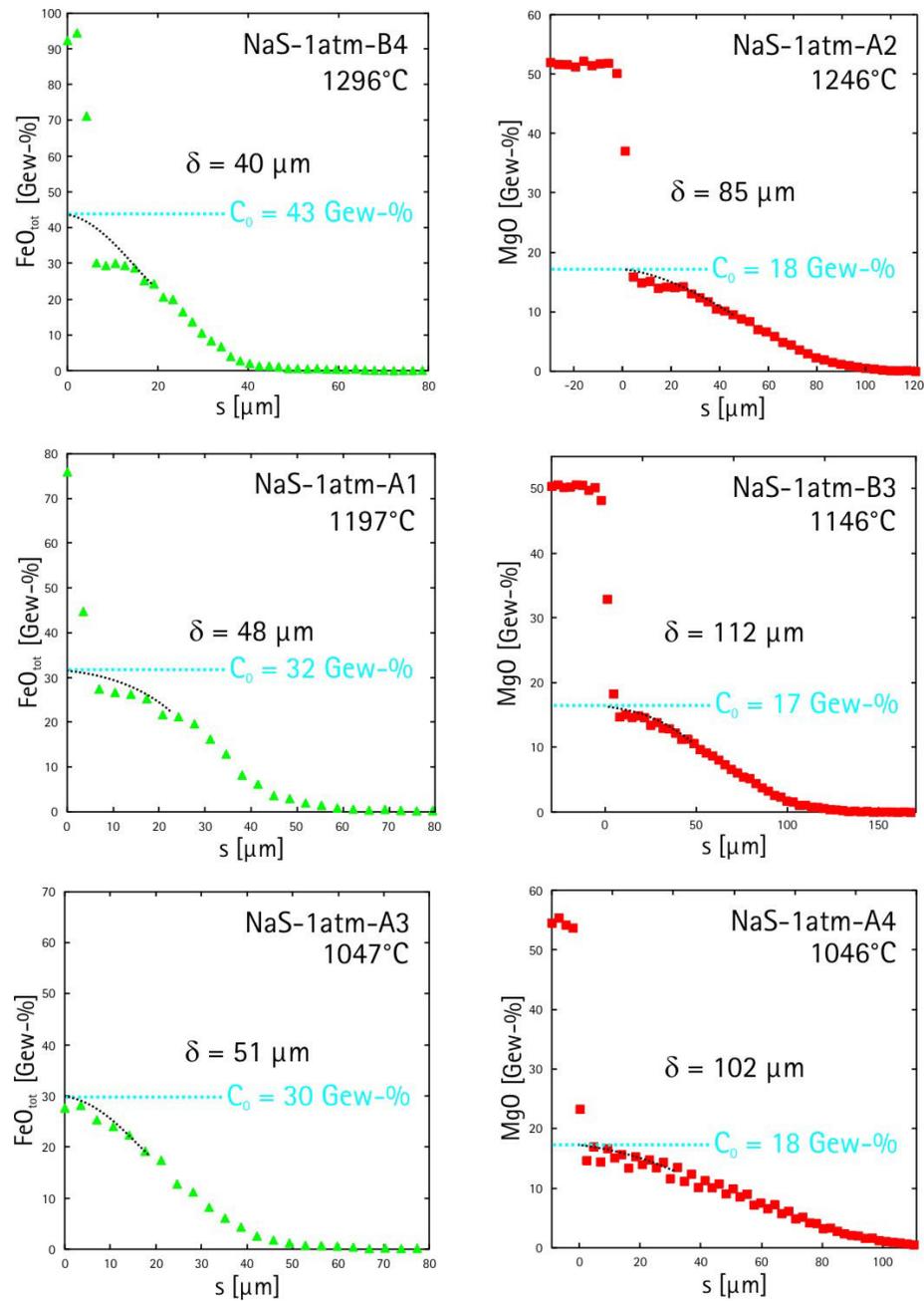


Abbildung 6.4: Bestimmung der effektiven Grenzschichtdicken δ und Grenzflächenkonzentrationen C_0 für die Experimente in NS3-Schmelze. Links: Magnetitauflösung. Rechts: Olivinauflösung. Die EMPA-Profile wurden 90 Grad zur Kugelfront gemessen. Der Kristall befindet sich links und die Grenzschicht bei $s = 0$.

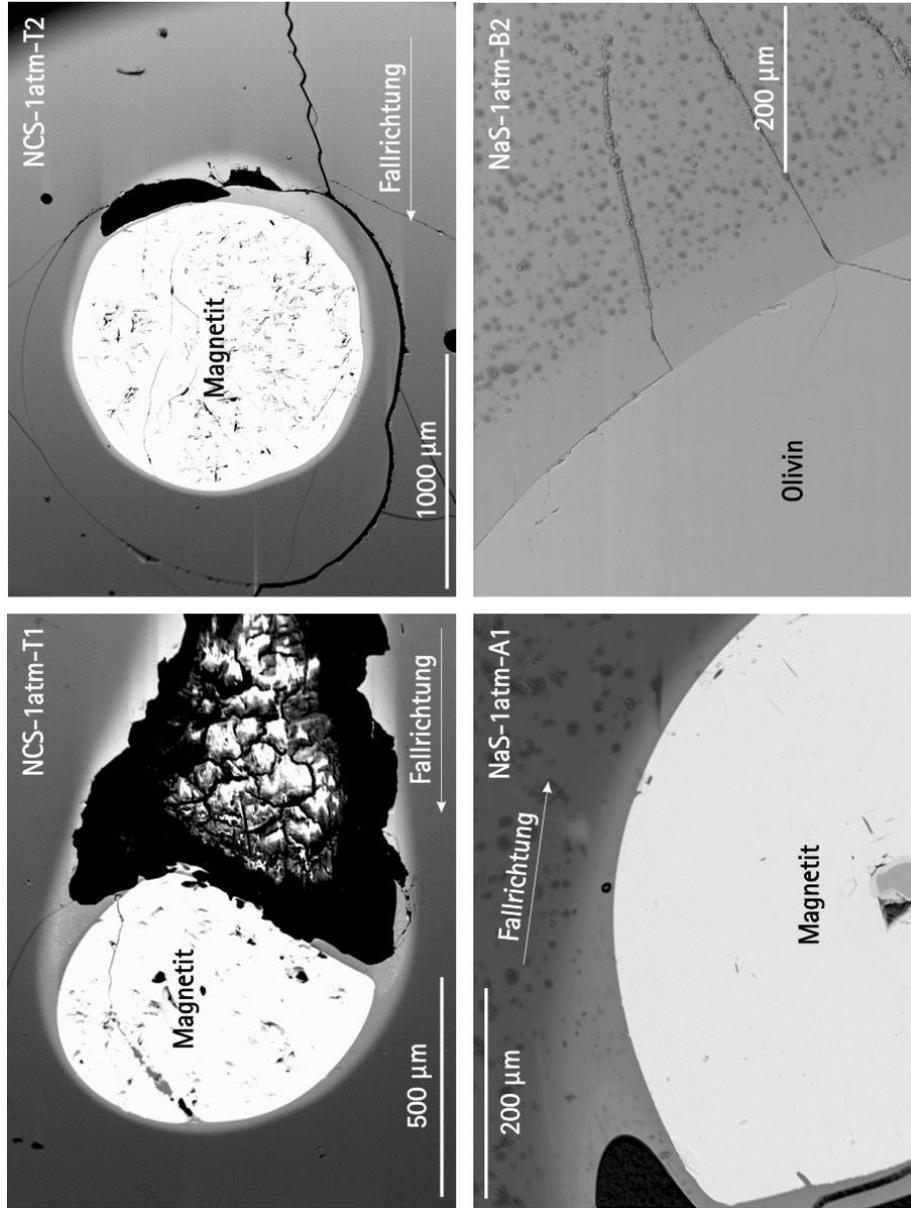


Abbildung 6.5: BSE-Bilder der angelösten Kristalle und ihrer umgebenden Grenzschichten der Versuche NCS-1atm-T1, NCS-1atm-T2, NaS-1atm-A1 und NaS-1atm-B2. Bei dem BSE-Bild für NaS-1atm-B2 ist die Fallrichtung nicht zuzuordnen, die es sich um eine Teilaufnahme handelt. Es ist zu erkennen, dass sowohl bei Magnetit als auch bei Olivin die Grenzflächen zwischen Kristall und Schmelze eine glatte Kontur aufweisen. Außerdem ist sichtbar, dass die Grenzschichten an den Kugelvorderseiten (in Fallrichtung) dünner sind als an den Seiten und an der Rückseite der Kugeln. Die schwarzen Flächen sind Löcher in den Dünnschliffen, die bei der Präparation entstanden sind.

Die Menge der aufgelösten Komponenten wurde zum einen aus der Abnahme des Kugeldurchmessers berechnet und ist in Tabelle 6.5 angegeben. Zum anderen wurde versucht sie aus Profilmessungen über die Spur, die der Kristall beim Absinken hinter sich lässt, zu berechnen. Die Bestimmung der Abnahme des Kugeldurchmessers ist mit mehreren Fehlern behaftet. Zum einen weicht die Form der Kristalle in allen Versuchen von der einer idealen Kugel ab. Ursache könnte sein, dass die Kristallauflösung entlang von Rissen, die bereits vor dem Versuch vorhanden waren, etwas stärker ausgeprägt ist. Dieses Verhalten wurde auch von JOACHIM (2008) beschrieben. Des Weiteren ist die Position der Kugel in den Dünnschliffen eine Fehlerquelle. Es wurde versucht, die Kristalle soweit abzuschleifen, dass im Dünnschliff genau die Kugelmitte zu sehen ist. Der Fehler kann hier bis zu 50 μm sein. In Abbildung 6.6 ist dargestellt, wie die Eisenkonzentration aus Profilen über den Schweif senkrecht zur Sinkrichtung der Kugel bestimmt wurde. Abbildung 6.7 zeigt exemplarisch an Hand der Versuche NaS-1atm-B1 und NaS-1atm-A3 Profile der Schweif senkrecht zur Sinkrichtung der Kugel. Die Profile sind mit P1 und P2 benannt und an Hand der BSE- Bilder ganz rechts ist deren Position zu erkennen. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Form der Schweifschnitte keinen Kreis beschreibt sondern eher eine Ellipse oder ein unregelmäßiges n-Eck. Alle weiteren Profile der Schweif sind im Anhang C (Abbildung C.5) zu finden. Die Ergebnisse der Berechnung der Radienabnahmen und der aufgelösten Massen der Kristalle sind in Tabelle 6.5 angegeben.

Tabelle 6.5: Bestimmung der Massenänderung der Kristalle vor und nach dem Experiment, berechnet aus den Radienabnahmen (ermittelt jeweils aus den *in situ*- Messungen und aus den Profilen über die Schweife).

Name	r_v [μm]	r_n [μm]	r_A [μm]	r_A [μm]	r_A [μm]	Schweif	m_v [mg]	m_n [mg]	m_{gel} [mg]	m_{gel} [mg]	Schweif
NCS-1atm-T4	573	361	212	510	4,0	1,0	3,0	2,9			
NCS-1atm-T8	533	n.m.	533	411	3,2	n.m.	n.m.	1,5			
NCS-1atm-T1	517	342	175	471	3,0	0,9	2,1	2,2			
NCS-1atm-T7	1020	953	67	341	22,8	18,6	4,2	0,9			
NCS-1atm-T2	983	908	75	392	20,4	16,0	4,3	1,3			
NCS-1atm-T3	581	381	200	395	4,2	1,2	3,0	1,3			
NCS-1atm-T5	998	945	53	309	21,3	18,1	3,2	0,6			
NCS-1atm-T6	981	798	183	n.m.	20,2	10,9	9,3	n.m.			
NaS-1atm-A6	574	412	162	n.m.	2,6	1,0	1,7	n.m.			
NaS-1atm-B4	1066	936	130	661	26,0	17,6	8,4	6,2			
NaS-1atm-A2	571	369	202	n.m.	2,6	0,7	1,9	n.m.			
NaS-1atm-A1	542	444	98	508	3,4	1,9	1,5	2,8			
NaS-1atm-A5	508	257	251	451	2,8	0,4	2,4	2,0			
NaS-1atm-B3	968	860	108	432	12,7	8,9	3,8	1,1			
NaS-1atm-B1	1190	1175	15	434	36,2	34,8	1,4	1,8			
NaS-1atm-B2	1054	883	171	n.m.	16,4	9,6	6,8	n.m.			
NaS-1atm-A3	1077	n.m.	n.m.	457	26,8	n.m.	n.m.	2,0			
NaS-1atm-A4	1066	1033	33	n.m.	16,9	15,4	1,5	n.m.			

r_v = Radius vorher, m_v = Masse vorher, r_n = Radius nachher

m_n = Masse nachher, m_{gel} = bei dem Experiment aufgelöste Masse

n.m. = nicht messbar

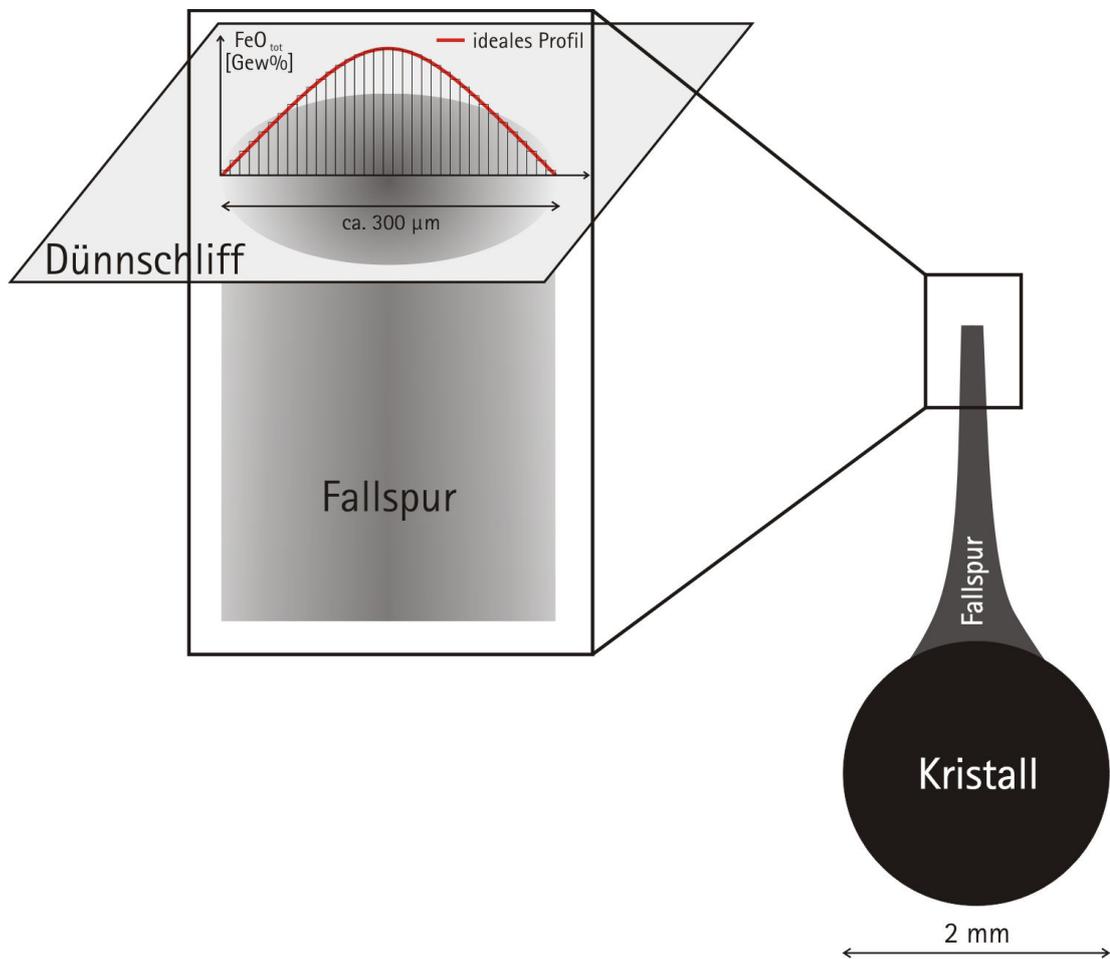


Abbildung 6.6: Prinzip der Berechnung der gesamten gelösten Eisenmenge aus Profilen der FeO_{tot} -Verteilung in der Fallspur. Es wurden Dünnschliffe von Gläsern, die einen Teil der Fallspur des Kristalls enthalten orthogonal zur Fallrichtung der Kugel angefertigt. Die Fallspur ist somit als Kreis abgebildet unter den Voraussetzung, dass der Schnitt perfekt orthogonal ist und die Fallspur einen perfekten Zylinder beschreibt. In der Realität sind alle Schnittebenen der Dünnschliffe auf Grund der Komplexität der Präparation leicht gekippt und die Fallspur beschreibt auf Grund von Störungen (z.B. durch Blasenanstieg in der Schmelze und dadurch bedingte leichte Bewegungen im Bereich der Fallspur) keinen idealen Zylinder. Somit ist die Form der gemessenen Profile in der Realität komplexer und die Berechnung der gelösten Eisenmenge kann nur eine grobe Näherung liefern.

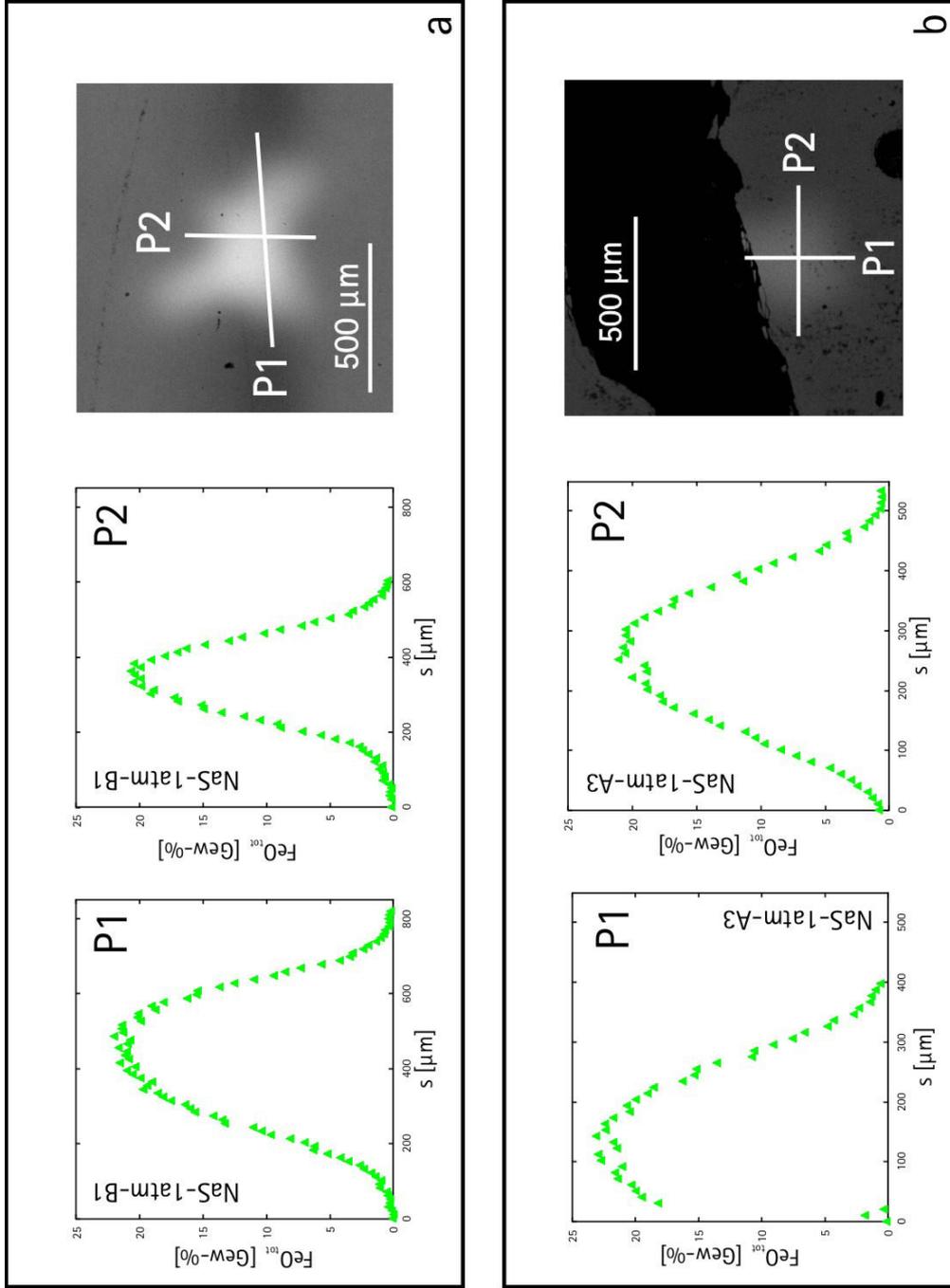


Abbildung 6.7: Mit der EMPA gemessene Profile über die Schweife senkrecht zur Sinkrichtung der Kugel. a) Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-B1 und b) Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-A3. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

Die Diffusion in der Grenzschicht um den Kristall bestimmt die Auflösungsrate des Kristalls. Die Diffusion in der Grenzschicht ist abhängig von der Viskosität der Schmelze. Da in den Grenzschichten bis zu 30 Gew-% Eisen gelöst wurde, sinkt die Viskosität. Um den Einfluss des in den NCS- und NaS-Schmelzen in der Grenzschicht aufgelösten FeO_{tot} bzw. MgO auf die Viskosität abzuschätzen, kann z.B. das Modell von HUI & ZHANG (2007) zur Berechnung der Viskositäten von natürlichen silikatischen Schmelzen verwendet werden. Das Modell wurde für FeO_{tot} - Gehalte von bis zu 15 Gew-% und für MgO - Gehalte von bis zu 31 Gew-% kalibriert. Dieses Modell liefert für natürliche silikatische Schmelzen gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Daten, für einfache Schmelzsysteme wie die in dieser Arbeit verwendeten, kann das Modell eher eine Abschätzung liefern. Der sich auflösende Magnetit enthält sowohl Fe(II) als auch Fe(III). Das Modell von HUI & ZHANG (2007) behandelt das gesamte enthaltene Eisen als Fe(II). Die Viskositäten im Bereich der sehr hohen FeO_{tot} - Gehalte, die in der Grenzschicht um die sich auflösenden Magnetitkristalle vorliegen, können durch das Modell nicht berechnet werden. In der Abbildung 6.8 sind beispielhaft für den Versuch NCS-1atm-T3 (1232°C) die nach dem Modell von HUI & ZHANG (2007) berechneten Werte für die Viskosität aufgetragen gegen den FeO_{tot} - und SiO_2 -Gehalt dargestellt. Zur Berechnung wurden mit der EMPA gemessene Schmelzzusammensetzungen innerhalb der Grenzschicht um den Kristall eingesetzt. Jedoch wurden lediglich Zusammensetzungen mit maximal 15 Gew-% FeO_{tot} berücksichtigt, da das Modell für höhere Gehalte keine sinnvollen Daten liefert. Der berechnete Anstieg der Viskosität von NCS-Schmelzen mit bis zu 5 Gew-% Eisen entspricht nicht den Erwartungen und zeigt die begrenzte Anwendbarkeit des Modells. Es ist jedoch ein Gesamttrend zu erkennen, der zeigt, dass die Viskosität durch Zugabe von bis zu 15 Gew-% FeO_{tot} um etwa 1,5 log-Einheiten sinkt. Dieser Trend ist dadurch zu erklären, dass der sich auflösende Magnetit zu 33% aus FeO besteht und das darin enthaltene Eisen zweiwertig ist. Dieses zweiwertige Eisen nimmt die Rolle eines Netzwerkwandlers ein und senkt somit in erster Näherung die Viskosität der Schmelze. Bei diesen Betrachtungen wird davon ausgegangen, dass sich der Redoxzustand des Magnetits während des Auflösungsprozesses nicht ändert. Es handelt sich deshalb nur um eine große Abschätzung. Für die Olivinauflösung in NaS-Schmelze ist, wie in der Abbildung 6.9 für den Versuch NaS-1atm- A2 (1246 °C) zu sehen ist, der gleiche Trend zu erken-

nen. In dieser Abbildung ist die Viskosität berechnet nach dem Modell von HUI & ZHANG (2007) gegen den MgO - und SiO_2 -Gehalt der Schmelze innerhalb der Grenzschicht um den sich auflösenden Olivinkristall dargestellt. Die Viskosität berechnet für eine magnesiumfreie NaS-Schmelze ist als Vergleich ebenfalls eingetragen. Auch bei diesem Beispiel der NaS-Schmelze mit MgO -Gehalten bis 11 Gew-% ist wie bei der NCS-Schmelze eine Senkung der Viskosität um mehr als eine log-Einheit zu erkennen. Dieser Trend entspricht dem Erwartungen, da das Magnesium im Olivin zweiwertig ist und somit die Rolle eines Netzwerkwandlers spielt.

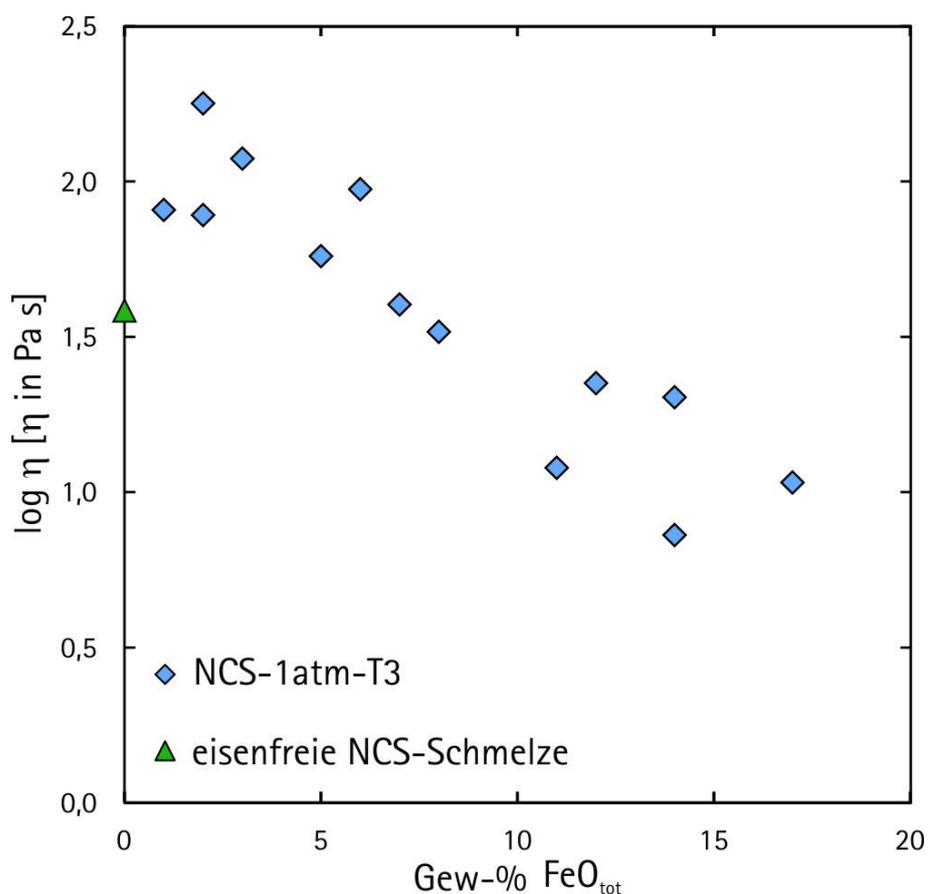


Abbildung 6.8: Die nach dem Modell von HUI & ZHANG (2007) berechneten Viskositäten für eine NCS-Schmelze, in der bis zu 15 Gew-% FeO_{tot} aufgelöst sind (Versuch NCS-1atm-T3, 1232°C) Auf der horizontalen Achse ist der FeO_{tot} -Gehalt der Schmelze aufgetragen. Als Vergleich ist die berechnete Viskosität für eine eisenfreie NCS-Schmelze bei 1232°C dargestellt.

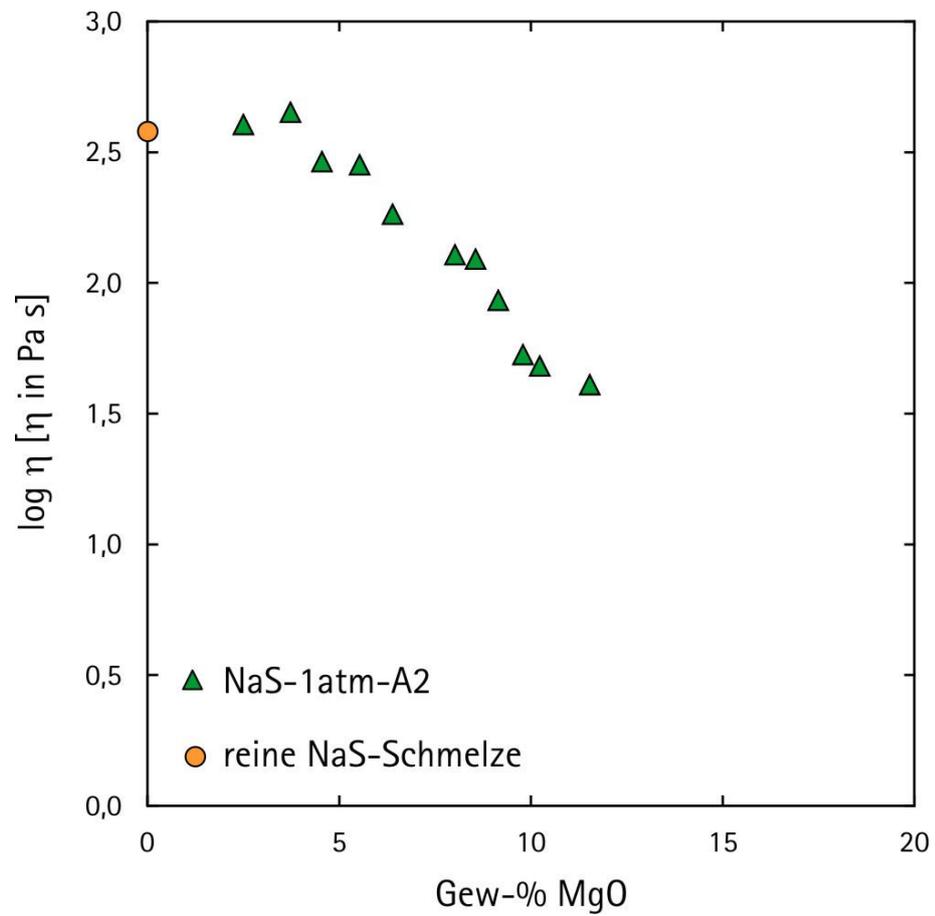


Abbildung 6.9: Die nach dem Modell von HUI & ZHANG (2007) berechneten Viskositäten für eine NaS-Schmelze, in der bis zu 11 Gew-% MgO aufgelöst sind (Versuch NaS-1atm-A2, 1246°C).

6.2.1 Viskosität

Aus den konvektiven Fallversuchen mit *in situ*- Beobachtung (siehe Kapitel 6.2) konnten die Viskositäten der jeweiligen Schmelzen direkt bestimmt werden. Dafür wurde Stokes Gesetz (siehe 2.31) nach der Viskosität η umgestellt und die mittlere Fallgeschwindigkeit, die der Steigung der Regressionsgerade in Abbildung 6.2 entspricht, eingesetzt. Bei stark gekrümmten Verläufen (wie z.B. beim Versuch NCS-1atm-T8) ist dies jedoch nur eine Näherung, da sich der Kristallradius stark ändert und damit auch die Sinkgeschwindigkeit.

Die zur Berechnung verwendeten Schmelzdichten wurden berechnet nach OCHS & LANGE (1999) und für die Kristalldichten wurden die in dieser Arbeit bestimmten Werte eingesetzt (siehe Kapitel 4.2.2).

In der Tabelle 6.6 sind die ermittelten Viskositäten für die NCS-Schmelzen angegeben. Bei zwei Versuchen war der Absinkverlauf gestört und die Daten werden daher nicht mit berücksichtigt. Die ermittelten Viskositäten ohne Berücksichtigung der Faxenkorrektur C_F liegen zwischen $\log\eta = 0,94$ und $\log\eta = 2,84$. Wird C_F mit berücksichtigt, so liegen die ermittelten Viskositäten zwischen $\log\eta = 0,88$ und $\log\eta = 2,73$. Es sind auch die von BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) ermittelten Werte mit angegeben. Diese liegen zwischen $\log\eta = 0,89$ und $\log\eta = 2,63$. Die Daten dieser Arbeit weisen somit eine maximale Abweichung zu den Daten von BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) um 0,26 log-Einheiten ohne Berücksichtigung von C_F und eine Abweichung um 0,13 log-Einheiten mit Berücksichtigung von C_F auf. Die in dieser Arbeit ermittelten Daten für die Viskosität der NCS-Schmelzen sind somit konsistent mit den Werten von BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994). Die Viskositäten mit Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors stellen für die NCS-Schmelzen eine bessere Annäherung an die Literaturdaten dar. In der Tabelle 6.7 sind die ermittelten Viskositäten für die NaS-Schmelzen angegeben. Bei drei Versuchen war der Absinkverlauf gestört und die Daten werden daher nicht mit berücksichtigt. Die ermittelten Viskositäten ohne Berücksichtigung der Faxenkorrektur C_F liegen zwischen $\log\eta = 1,59$ und $\log\eta = 2,47$. Wird C_F mit berücksichtigt, so liegen die ermittelten Viskositäten zwischen $\log\eta = 1,25$ und $\log\eta = 2,30$.

In den Abbildungen 6.10 und 6.11 sind die in dieser Arbeit bestimmten Viskositä-

ten mit und ohne Berücksichtigung der Faxenkorrektur dargestellt. Als Vergleich sind die Daten aus der Literatur für NCS von BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) und für NaS von FLUEGEL (2007) eingetragen. Die Viskositäten berechnet für NaS liegen im Vergleich zu denen von NCS weiter von den Modelldaten entfernt. Der Grund dafür dürfte in der Limitierung der Anwendbarkeit des Modells von FLUEGEL (2007) auf die NaS-Schmelze liegen. Das Modell ist für natürliche Schmelzen entwickelt worden und die NaS-Zusammensetzung weist eine simple Schmelzzusammensetzung auf. Daher können die nach FLUEGEL (2007) für NaS modellierten Viskositäten nur als Näherung angesehen werden.

Die Schmelzen, von denen die Viskositäten in dieser Arbeit bestimmt wurden, wurden ohne Zugabe von Wasser synthetisiert und befanden sich während der Experimente in offenen Tiegeln und somit bestand ein offenes System. Daher ist bei Temperaturen von über 1000°C mit äußerst geringen Wassergehalten im Bereich von wenigen ppm zu rechnen. Die IR-Messungen bestätigten dies und lieferten als Wassergehalte der NCS- und NaS- Gläser der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung max. 0,02 Gew-%. Somit kann von einem vernachlässigbaren Einfluss auf die Viskosität ausgegangen werden, wie DEL GAUDIO ET AL. (2007) gezeigt hat.

Tabelle 6.6: Die Viskositäten für *NCS*-Schmelze berechnet aus den *in situ*-Experimenten.

Name	T [°C]	t [h:mm:ss]	$\log \eta C_F$ η in Pas	$\log \eta$ η in Pas	$\log \eta$ Lit. η in Pas	C_F	K.
NCS-1atm-T4	1454	0:04:10	0,88	0,94	0,89	0,87	
NCS-1atm-T8	1404	0:17:40	0,98	1,30	1,04	0,48	x
NCS-1atm-T1	1335	0:13:58	1,39	1,46	1,26	0,36	
NCS-1atm-T7	1335	0:03:58	0,97	1,41	1,26	0,85	x
NCS-1atm-T2	1233	0:09:52	1,59	1,84	1,66	0,56	
NCS-1atm-T3	1232	0:24:59	1,68	1,80	1,66	0,77	
NCS-1atm-T5	1136	0:30:40	2,12	2,30	2,12	0,67	
NCS-1atm-T6	1051	0:45:22	2,73	2,84	2,63	0,77	

Lit. = die nach Bornhöft & Brückner (1994) berechneten Werte

K. = Kommentar

x = Experimente mit gestörtem Versuchsverlauf, nicht weiter berücksichtigt

Tabelle 6.7: Die Viskositäten für *NaS*-Schmelze berechnet aus den *in situ*-Experimenten.

Name	T [°C]	t [h:mm:ss]	$\log \eta C_F$ η in Pas	$\log \eta$ η in Pas	C_F	K.
NaS-1atm-A6	1296	0:34:56	1,49	1,59	0,79	
NaS-1atm-B4	1296	0:04:52	1,25	1,39	0,72	x
NaS-1atm-A2	1246	0:38:46	1,46	1,54	0,84	
NaS-1atm-A1	1197	0:21:08	1,63	1,70	0,85	
NaS-1atm-A5	1146	0:55:30	2,03	2,09	0,86	x
NaS-1atm-B3	1146	0:41:38	0,97	2,00	0,29	x
NaS-1atm-B1	1096	0:21:50	2,03	2,24	0,37	
NaS-1atm-B2	1096	1:30:26	1,69	2,24	0,44	x
NaS-1atm-A3	1047	0:34:46	2,30	2,45	0,70	
NaS-1atm-A4	1046	1:07:22	2,21	2,47	0,45	

K. = Kommentar, x = Experimente mit gestörtem Versuchsverlauf

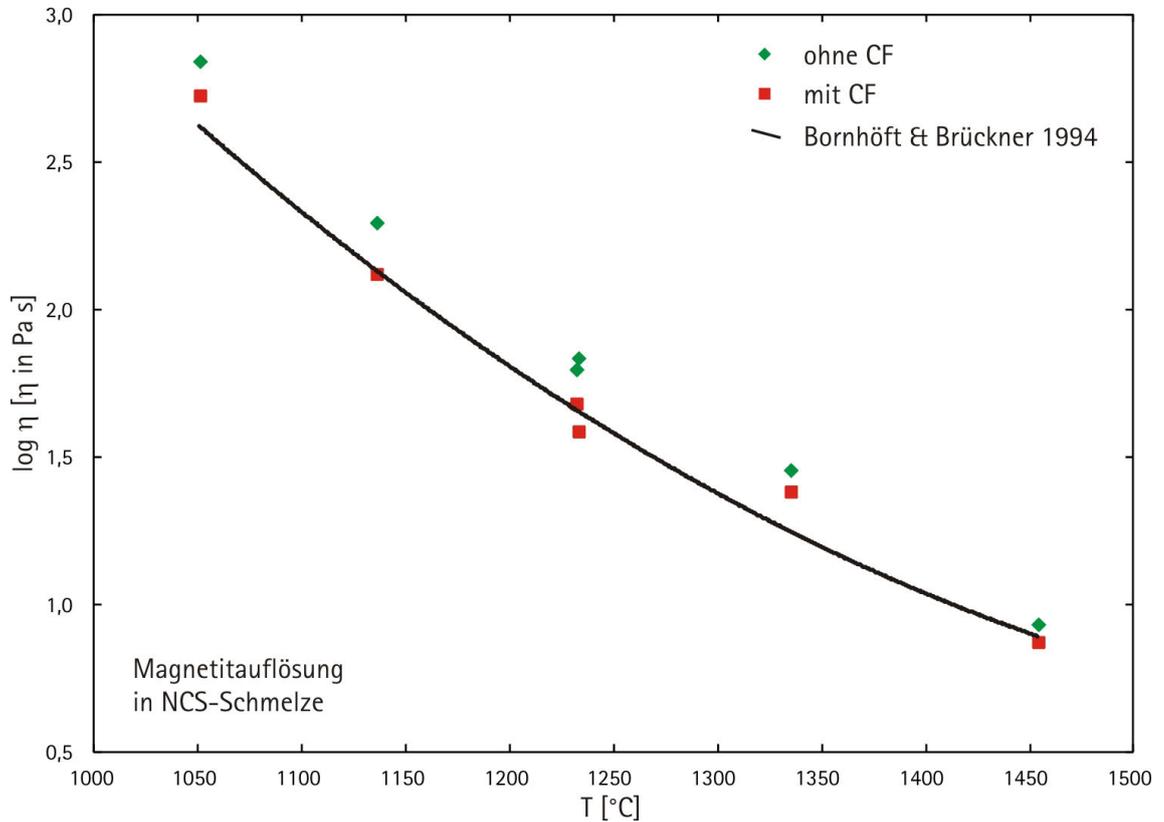


Abbildung 6.10: Die aus den Versuchen zur konvektiven Kristallauflösung bestimmten Viskositäten für NCS im Vergleich mit den Werten aus der Literatur (BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994)). Die grünen Rauten entsprechen den Viskositäten ohne Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors C_F . Die roten Quadrate sind die Viskositäten mit Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors C_F . Die Viskositäten mit Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors stellen eine bessere Annäherung an die Literaturdaten dar.

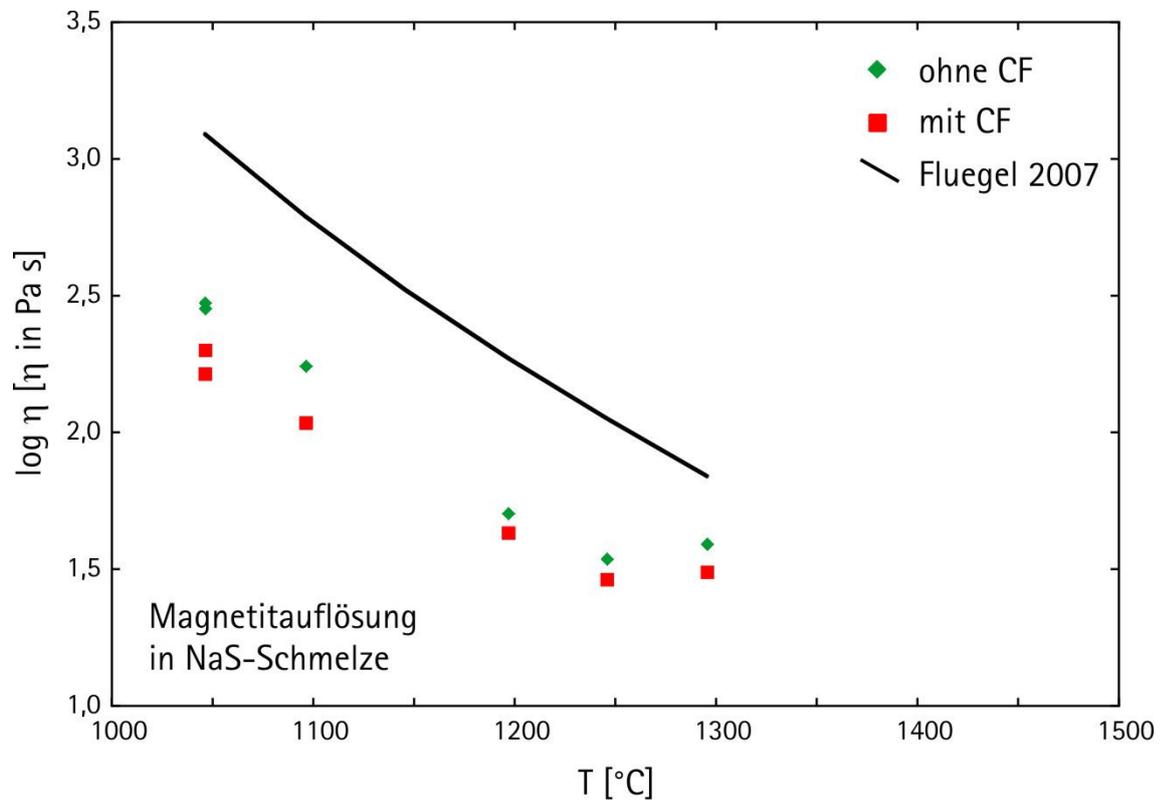


Abbildung 6.11: Die aus den Versuchen zur konvektiven Kristallauflösung bestimmten Viskositäten für NaS im Vergleich mit den Werten aus der Literatur (FLUEGEL (2007)). Die grünen Rauten entsprechen den Viskositäten ohne Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors CF. Die roten Quadrate sind die Viskositäten mit Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors CF. Die Viskositäten mit Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors stellen eine bessere Annäherung an die Literaturdaten dar. Dennoch liegen die Viskositäten im Vergleich zu denen von NCS weiter von den Literaturdaten entfernt.

6.3 Diskussion

Die aus den Profilmessungen über die Schweife senkrecht zur Fallrichtung der Kugel berechneten FeO_{tot} - bzw. MgO - Mengen sind als deutlich zu hoch einzuschätzen. Ein Grund ist, dass die Dünnschliffe nicht exakt senkrecht zur Fallrichtung angefertigt wurden, sondern schräg durch die Schweife geschnitten wurde. Die in den BSE-Bildern (siehe Abbildung C.5) erkennbaren Umrisse der Schweißschnitte sind nicht wie idealerweise rund, sondern eher unregelmäßig geformt. Teilweise sind zwei Vorzugsrichtungen zu erkennen. Durch diese schrägen Schnitte wird die gelöste FeO_{tot} - bzw. MgO - Menge systematisch überschätzt. Da die Schweife nur in dickeren Glasstücken gut erkennbar sind, jedoch im Dick- und Dünnschliff mit dem bloßen Auge nicht erkennbar sind, war eine bessere Präparation nicht möglich. Außerdem war eine Zuordnung der Schweißstücke zu ihrer Position während des Experiments nicht möglich, weil die Glaszylinder mit den Schmelzen und Kristallen nach dem Experiment trotz des Temperns in viele kleine Glasfragmente zerbrachen. Somit konnte die aufgelöste Masse der Kristalle nur aus den Durchmessern vor und nach den Versuchen berechnet werden. Die Werte dafür sind in Tabelle 6.5 angegeben. Auch bei diesen Werten wird davon ausgegangen, dass sie mit einem Fehler von etwa 20% behaftet sind. Die Ursachen dafür sind zum einen in den Fehlern der Bestimmung der Durchmesser vor dem Versuch und in den Fehlern der Bestimmung der Durchmesser nach dem Versuch zu suchen. Vor dem Versuch wurden die Durchmesser an Hand der Dichte berechnet. Die Kristalle waren alle keine idealen Kugeln, sondern wiesen leichte Ecken und Kanten auf. Die Ursache liegt in der Präparation, denn die Kugeln wurden unter dem Binokular von Hand aus Würfeln gefeilt und bei den geringen verwendeten Durchmessern ist dies keine einfache Tätigkeit. Daher ist der angegebene Durchmesser der Kugeln eher als effektiver Durchmesser zu betrachten. Es wurde angenommen, dass sich bestehende Ecken recht schnell nach Beginn der Anlösung in der Schmelze abrunden, da sie bevorzugt aufgelöst werden. Somit hat der Kristall während der überwiegenden Fallzeit eine abgerundete Form nah an der Form einer Kugel. Allerdings war dies nicht bei allen Versuchen der Fall. Bei einigen Versuchen waren die Kristalle nach den Versuchen eher leicht eckig. Die Ursache liegt in einer verstärkten Anlösung des Kristalls an bereits vor dem Versuch vorhandenen Rissen und Spalten. Bei der

Messung der Durchmesser nach den Versuchen war es essentiell, die Kristalle so in Dünnschliffen zu präparieren, dass die Schnittebene möglichst genau der Kristallmitte entsprach. Bei der zweiten Serie der Experimente (NaS-1atm-xx) wurde das Verfahren zur Dünnschliffherstellung im Vergleich zur ersten Serie (NCS-1atm-xx) nochmals optimiert. Bei der ersten Serie wurde in wenigen Schritten geschliffen und somit könnte die Kugelmitte eventuell um bis zu 50 μm verfehlt worden sein. Bei der zweiten Serie wurden alle Schritte der Dünnschliffherstellung durch Scanbilder dokumentiert. Beim Festlegen der Schnittebenen der Kristalle wurde in mehreren Schritten geschliffen und dazwischen die Kugel unter dem Binokular in Augenschein genommen und entschieden, wann die Kugelmitte getroffen war. Daher resultiert ein etwas höherer Fehler der Durchmesserbestimmung nach den Versuchen bei Serie NCS-1atm-xx im Vergleich zu Serie NaS-1atm-xx. Zusätzlich zum Fehler in der Präparation der Kristalle nach den Versuchen addiert sich ein Fehler in der Messung der Durchmesser aus den Scanbildern mit dem Programm *Corel Draw X3*. Der Fehler liegt hier ebenfalls im Bereich von 50 μm . Der Gesamtfehler der Durchmesserbestimmung nach den Versuchen liegt somit grob bei 100 μm . Bei Kristalldurchmessern von 1000 bis 2000 μm beträgt der Fehler somit 5 bis 10%.

Nach dem Versuchsende benötigt die Schmelze einige Sekunden bis sie eine so hohe Viskosität erreicht hat, dass der Fall- und Auflösungsprozess des absinkenden Kristalls beendet wird. Mit einem Abkühlversuch bei dem ein K-Typ Thermoelement anstelle eines Kristalls in der NCS-Schmelze positioniert wurde, konnte die Abkühlrate der Schmelze unter den Versuchsbedingungen gemessen werden. Dieser Abkühlversuch wurde zweimal durchgeführt und eine mittlere Abkühlrate von 6,5 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ermittelt. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 6.12 dargestellt. Die Falllängen der Kugeln im Zeitfenster zwischen Versuchsende und T_g konnten somit berechnet werden. Es zeigte sich, dass die zusätzliche Falllänge bei höherer Temperatur (1400 $^{\circ}\text{C}$) deutlich größer (etwa 2,3 mm) ist als bei niedriger Temperatur (1000 $^{\circ}\text{C}$). In Abbildung 6.13 sind die Falllängen von Magnetitkugeln mit einem Startradius von 500 μm in einer NCS-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen in der Zeit zwischen Versuchsende und der Abkühlung zum Softening-Point (definiert als $\eta=10^{6,6}$ Pas) dargestellt. Die Kristalle fallen aber in der Abkühlzeit nicht nur weiter, sie lösen sich auch weiter auf und überprägen damit die Grenzschichten um die Kristalle. Letztendlich ist in den Versuchpro-

dukten immer der gleiche Zustand konserviert und nicht der Zustand am Versuchsende bei der Versuchstemperatur. Somit sind alle Werte, die aus den Versuchsprodukten und nicht *in situ* ermittelt wurden, nicht mit der Versuchstemperatur korreliert.

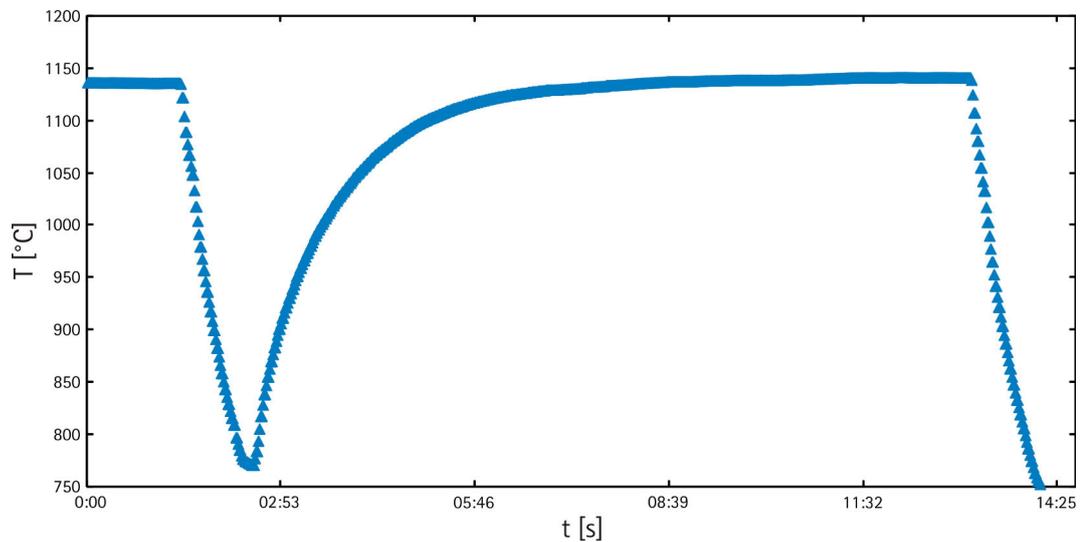


Abbildung 6.12: Temperatur-Zeit-Diagramm des Abkühlversuchs von NCS-Schmelze. Es wurde mittels eines K-Typ Thermoelements anstelle eines Kristalls zweimal gemessen wie schnell sich die Schmelze nach Versuchsende unter den Softening-Point (definiert als $\eta=10^{6,6}$ Pas) abkühlt.

In Tabelle 6.8 werden die Radianabnahmen, Sinktiefen, Sinkgeschwindigkeiten und Grenzschichtdicken angegeben, die mittels des in Kapitel 3.8 beschriebenen Modells berechnet wurden. Es werden die Werte ohne und mit Berücksichtigung des Einflusses der Tiegelwandung in Form des Faxenkorrekturfaktors c_F (berechnet nach der Formel 2.33) dargestellt. Um die Falltiefe zu modellieren, wurden in die Formel 2.31 Daten für die Viskosität (berechnet nach BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) und FLUEGEL (2007)) sowie Schmelzdichten, berechnet nach OCHS & LANGE (1999), eingesetzt. Für die Kristalldichten wurden die in dieser Arbeit bestimmten Werte genommen (siehe Kapitel 4.2.2). Die Versuchszeiten wurden bei der Berechnung entsprechend denen der durchgeführten Experimente festgelegt und während der Berechnung nicht verändert. Um β nach der Formel 2.23 zu berechnen, wurden die Werte für C_0 wie oben beschrieben bestimmt. Für die konvektive Kristallauflösung von Magnetit in NCS-Schmelze wurden für die Diffusionskoeffizienten D die Werte für FeO von BEHRENS & HAACK (2007) eingesetzt um das Modell zu verfeinern. Die Ergebnisse dieser Modellierung sind in der Tabelle 6.8 im unteren Teil dargestellt (log D Lit).

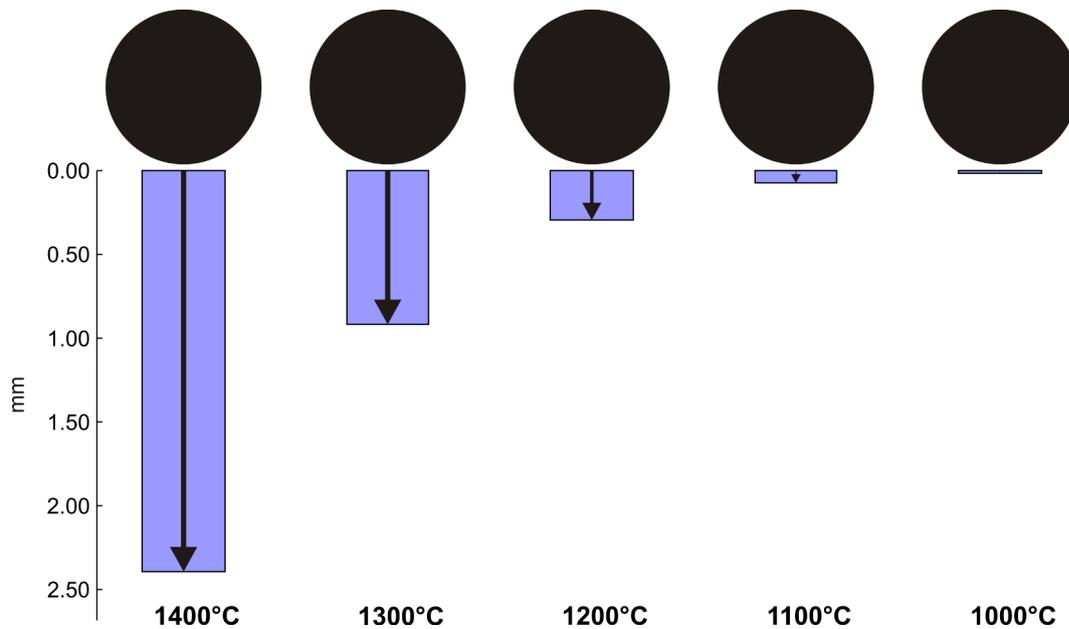


Abbildung 6.13: Die Falllängen von Magnetitkugeln mit einem Startradius von $500\mu\text{m}$ in einer NCS-Schmelze bei verschiedenen Temperaturen in der Zeit zwischen Versuchsende und der Abkühlung zum Softening-Point. Es ist deutlich zu sehen, dass die Kristalle bis zu einer Temperatur von etwa 1000°C weiterhin absinken und sich weiterhin auflösen. Es ist somit in den Versuchsprüfungen nie der Zustand am Versuchsende bei der Versuchstemperatur konserviert, sondern der Zustand bei etwa 1000°C .

In der Tabelle 6.9 sind die modellierten Reynolds- (Re), Peclet- (Pec) und Sherwoodnummern (Sh) mit und ohne Berücksichtigung von C_F , jeweils beim Beginn der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung angegeben. Als initiale Kristallradien und Temperaturen wurden die selben wie in den Experimenten verwendet. Für die Diffusionskoeffizienten D wurden die nach der Eyring-Beziehung berechneten Werte eingesetzt. Die Werte für Re ohne Berücksichtigung von C_F liegen zwischen $1,39 \cdot 10^{-4}$ und $3,09 \cdot 10^{-7}$, die Werte für Re mit Berücksichtigung von C_F liegen zwischen $1,11 \cdot 10^{-5}$ und $7,31 \cdot 10^{-7}$. Für Pec liegen die Werte ohne Berücksichtigung von C_F liegen zwischen $1,04 \cdot 10^4$ und $3,33 \cdot 10^5$, mit Berücksichtigung von C_F liegen die Werte zwischen $8,93 \cdot 10^3$ und $1,90 \cdot 10^5$. Die Werte für Sh liegen ohne Berücksichtigung von C_F liegen zwischen 22,84 und 70,32, die Werte für Sh mit Berücksichtigung von C_F liegen zwischen 21,02 und 58,47. Diese Werte werden nach den Gleichungen 2.27, 2.28 und 2.29 berechnet und zur Bestimmung von u und δ benötigt.

In der Tabelle 6.10 sind die Werte für Re , Pec und Sh unter Verwendung der Diffusionskoeffizienten D_{Fe} von BEHRENS & HAACK (2007) angegeben.

Tabelle 6.8: Modelldaten für die konvektive Kristallauflösung.

Name	Eingabewerte						Resultate						
	T [°C]	r_i [μm]	t [s]	log D Eyring D in [m^2/s]	log η η in Pas	r_A [μm]	$r_A C_F$ [μm]	s [mm]	s C_F [mm]	u [mm/s]	u C_F [mm/s]	δ mod. [μm]	δ mod. C_F [μm]
NCS-1atm-T4	1454	573	250	-11,00	0,89	37	35	58	51	0,249	0,217	36	38
NCS-1atm-T1	1335	517	838	-11,39	1,26	30	29	69	58	0,087	0,074	35	37
NCS-1atm-T2	1233	983	592	-11,83	1,66	9	8	72	40	0,122	0,068	35	43
NCS-1atm-T3	1232	581	1499	-11,83	1,66	19	17	62	48	0,043	0,028	35	38
NCS-1atm-T5	1136	998	1840	-12,31	2,12	8	7	81	54	0,044	0,030	35	40
NCS-1atm-T6	1051	981	2722	-12,85	2,63	3	3	36	28	0,013	0,010	34	37
NaS-1atm-A6	1296	574	2096	-11,34	1,21	101	93	73	57	0,042	0,032	50	54
NaS-1atm-A2	1246	571	2326	-11,52	1,38	59	50	33	29	0,028	0,023	49	52
NaS-1atm-A1	1197	542	1268	-11,73	1,57	25	23	58	49	0,051	0,043	34	36
NaS-1atm-B1	1096	1190	1310	-12,20	2,02	8	6	114	65	0,088	0,050	34	41
NaS-1atm-A3	1047	1077	2086	-12,48	2,28	8	7	81	57	0,039	0,028	33	38
NaS-1atm-A4	1046	1066	4042	-12,48	2,28	13	12	46	26	0,012	0,006	49	60
				log D_{Fe} Lit D in [m^2/s]									
NCS-1atm-T4	1454	573	250	-10,30	0,89	112	107	51	44	0,249	0,217	60	63
NCS-1atm-T1	1335	517	838	-10,60	1,26	106	101	60	51	0,087	0,074	62	65
NCS-1atm-T2	1233	983	592	-11,00	1,67	33	28	72	39	0,122	0,068	66	79
NCS-1atm-T3	1232	581	1499	-11,00	1,67	70	64	57	44	0,043	0,033	64	69
NCS-1atm-T5	1136	998	1840	-11,25	2,12	43	38	78	52	0,044	0,030	77	87
NCS-1atm-T6	1051	981	2722	-11,70	2,63	19	18	35	27	0,013	0,010	80	87

r_i = Initialradius, log η aus der Literatur, c_F = unter Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors
log D_{Fe} Lit = Werte für log D aus Behrens & Haack (2007)

Tabelle 6.9: Reynolds-(Re), Peclet- (Pec) und Sherwoodnummern (Sh) für die Kristallradien am Beginn der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung. Als initiale Kristallradien und Temperaturen wurden die selben wie in den Experimenten verwendet. Für die Diffusionskoeffizienten D wurden die nach der Eyring-Beziehung berechneten Werte eingesetzt.

Name	Re	Pec	Sh	Re cF	Pec cF	Sh cF
NCS-1atm-T4	8,23e-05	2,85e+04	31,55	7,16e-05	2,48e+04	30,17
NCS-1atm-T1	1,13e-05	2,23e+04	29,15	9,60e-06	1,90e+04	27,67
NCS-1atm-T2	1,18e-05	1,63e+05	55,64	6,60e-06	9,14e+04	46,04
NCS-1atm-T3	2,44e-06	3,37e+04	33,30	1,88e-06	2,59e+04	30,61
NCS-1atm-T5	1,54e-06	1,81e+05	57,56	1,03e-06	1,21e+05	50,49
NCS-1atm-T6	1,41e-07	1,82e+05	57,72	1,09e-07	1,40e+05	52,98
NaS-1atm-A6	6,85e-06	1,04e+04	22,84	5,27e-06	8,03e+03	21,02
NaS-1atm-B4	1,39e-04	2,11e+05	60,54	1,11e-05	1,69e+04	26,66
NaS-1atm-A2	3,05e-06	1,06e+04	22,99	2,56e-06	8,93e+03	21,75
NaS-1atm-A1	3,40e-06	2,94e+04	31,87	2,89e-06	2,50e+04	30,24
NaS-1atm-B1	4,67e-06	3,33e+05	70,32	2,66e-06	1,90e+05	58,47
NaS-1atm-A3	1,04e-06	2,55e+05	64,45	7,31e-07	1,79e+05	57,34
NaS-1atm-A4	3,09e-07	7,55e+04	43,26	1,70e-07	4,15e+04	35,62

cF = unter Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors

Es ist zu erkennen, dass der Einfluss der Wandung nicht vernachlässigbar ist. Abbildung 6.14 zeigt die gemessenen mittleren Sinkgeschwindigkeiten und Sinktiefen im Vergleich zu den mit dem Modell berechneten Werten. Die Sinktiefen, die unter Berücksichtigung der Faxenkorrektur modelliert wurden, weisen bis auf einen Wert eine sehr gute Übereinstimmung mit den *in situ* gemessenen Werten auf. Die Sinktiefen, die ohne Berücksichtigung der Faxenkorrektur modelliert wurden, sind wie zu erwarten, stets zu hoch. In der Abbildung 6.15 sind die mit dem Modell von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) berechneten Grenzschichtdicken δ und die in dieser Arbeit bestimmten Werte dargestellt. Die in dieser Arbeit bestimmten Grenzschichtdicken sind bis auf einen Wert alle größer als die mit dem Modell berechneten Werte. Drei Werte weichen stark von den modellierten Werten ab. Die Hauptursache liegt darin, dass der in den Versuchsprodukten konservierte Zustand nicht dem am Versuchsende bei der Versuchstemperatur entspricht. Zusätzlich spielen Fehler in der Präparation der Dünnschliffe eine Rolle. Es ist höchstwahrscheinlich bei den drei Proben mit starker Abweichung nicht gelungen, die Kugel mittig zu präparieren.

In der Abbildung 6.16 sind die gemessenen und die modellierten Radienabnahmen

Tabelle 6.10: Reynolds- (Re) Peclet- (Pec) und Sherwoodnummern (Sh) für die Kristallradien am Beginn der Experimente zur konvektiven Kristallauflösung von Magnetit in NCS-Schmelze. Als initiale Kristallradien und Temperaturen wurden die selben wie in den Experimenten verwendet. Für die Diffusionskoeffizienten D_{Fe} wurden die Werte von BEHRENS & HAACK (2007) eingesetzt.

Name	Pe	Pec	Sh	Pe cF	Pec cF	Sh cF
NCS-1atm-T4	8,23e-05	5,70e+03	18,86	7,16e-05	4,96e+03	18,05
NCS-1atm-T1	1.13e-05	3,58e+03	16,31	9,60e-06	3,05e+03	15,50
NCS-1atm-T2	1,18e-05	1,90e+04	27,71	6,60e-06	1,07e+04	23,01
NCS-1atm-T3	2,44e-06	3,93e+03	16,79	1,88e-06	3,03e+03	15,47
NCS-1atm-T5	1,54e-06	1,80e+04	27,21	1,03e-06	1,21e+04	23,94
NCS-1atm-T6	1,41e-07	1,30e+04	24,50	1,09e-07	9,99e+03	22,54

cF = unter Berücksichtigung des Faxenkorrekturfaktors

gegeneinander aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die berechneten Radienabnahmen bis auf jeweils einen Wert deutlich kleiner sind. Die Ursache dafür ist die optische Verzerrung durch den Tiegel bei der Messung der Radien aus den *in situ* - Experimenten.

Bei der Berechnung von β ist festzustellen, dass bereits kleine Unterschiede in C_0 eine große Änderung in β bewirken. Ein Fehler in den Werten für C_0 setzt sich somit in einem erheblichen Fehler der Auflösungsrate δ und damit auch in der Radienabnahme fort. Hier liegt ein Problem bei der Überprüfung der Genauigkeit des Modells. C_0 wurde in dieser Arbeit zum einen aus den Versuchen zur diffusiven Kristallauflösung und zum anderen aus den Versuchen zur konvektiven Kristallauflösung gewonnen. Beide Werte sollten dann in etwa übereinstimmen und mit steigender Temperatur ansteigen, wenn in den Versuchsprodukten tatsächlich der Zustand am Versuchsende konserviert wäre. Wie in den Abbildungen 6.17 und 6.18 zu erkennen ist, liegen die Werte für FeO in NaS-Schmelzen in etwa auf einer Geraden. Bei den Werten für FeO in NCS-Schmelzen fällt auf, dass bei mehreren Profilen über eine Probe die Werte um bis zu 8 Gew-% auseinander liegen und dass die Werte aus den konvektiven Experimenten einen schwächeren Anstieg mit der Temperatur aufweisen als die Werte aus den diffusiven Experimenten. Auch bei den Werten für MgO in NaS-Schmelzen fällt auf, dass die Werte aus den konvektiven Experimenten einen schwächeren Anstieg mit der Temperatur aufweisen als die Werte aus den diffusiven Experimenten. Der Grund ist, wie bereits erwähnt, dass der in den Versuchsprodukten konservierte Zustand nicht dem

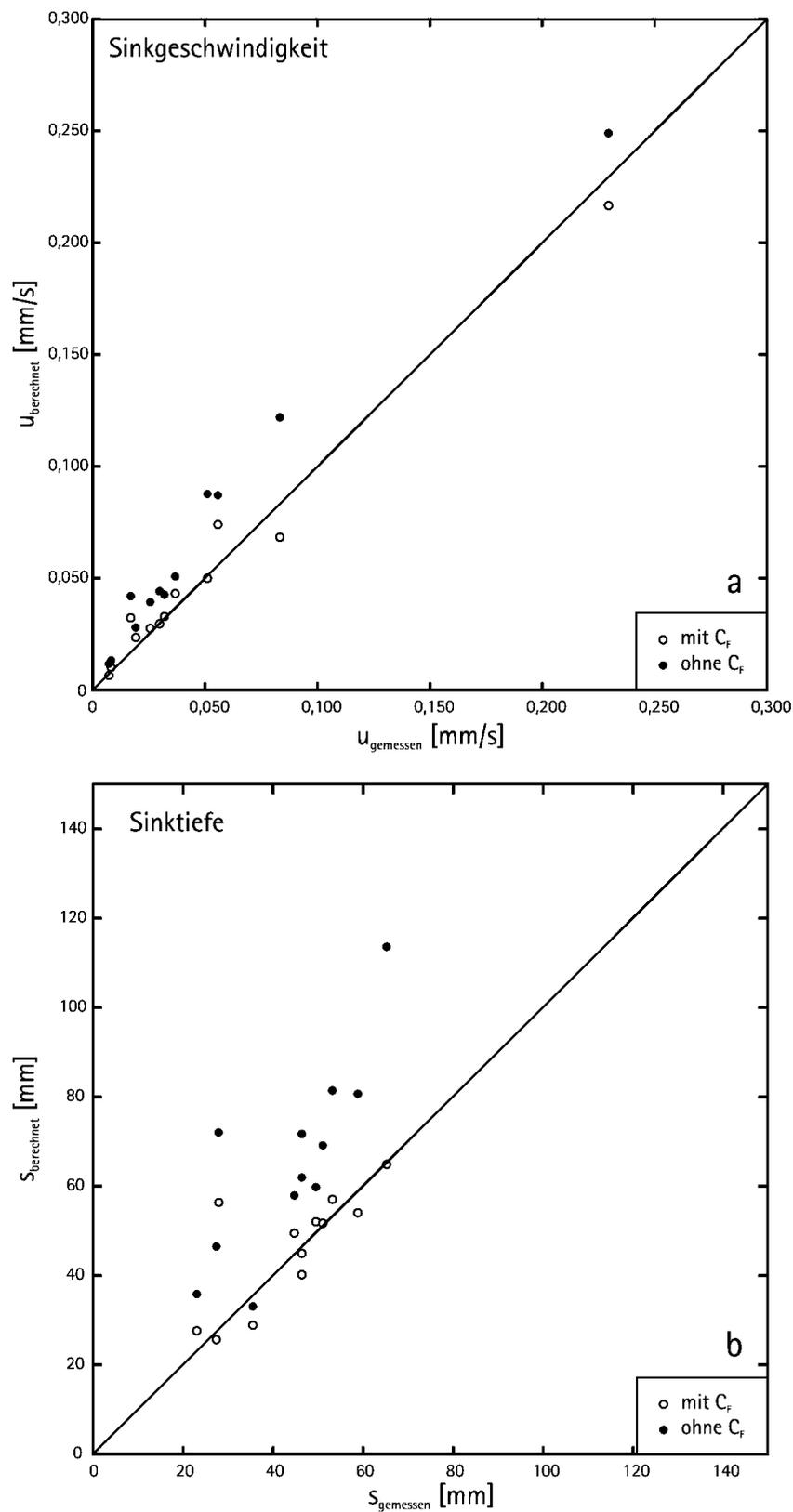


Abbildung 6.14: Vergleich der mit dem Modell von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) berechneten Werte und der in dieser Arbeit bestimmten Werte für die konvektive Kristallauflösung. a) Sinkgeschwindigkeiten u und b) Sinktiefen s . Es ist zu erkennen, dass die Sinkgeschwindigkeiten und Sinktiefen die beste Übereinstimmung aufweisen. Die in dieser Arbeit bestimmten Grenzschichtdicken sind bis auf einen Wert alle größer als die mit dem Model berechneten Werte.

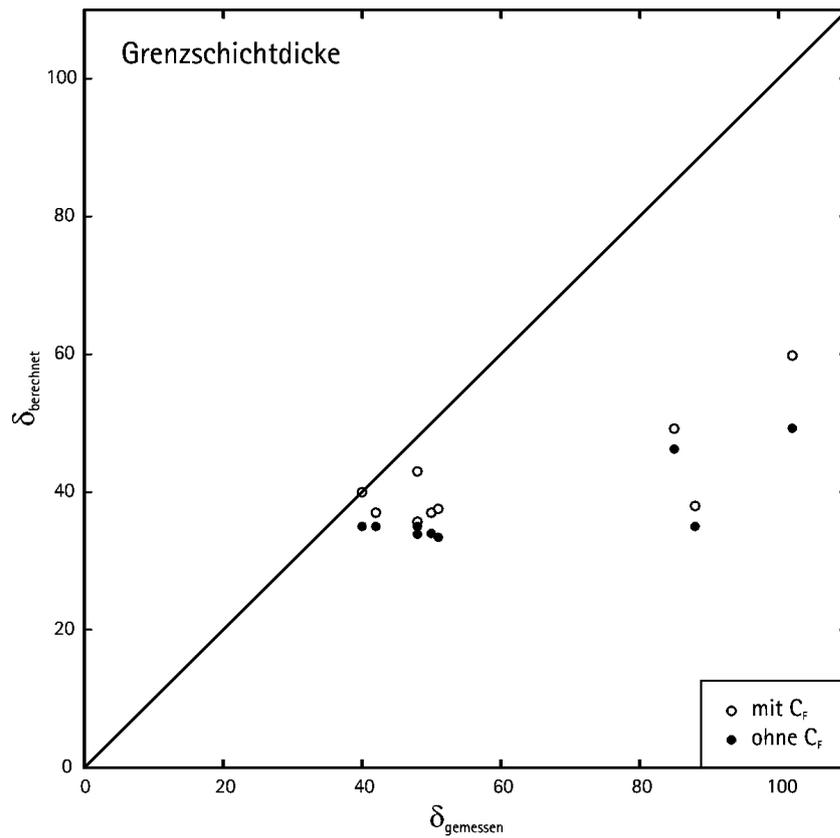


Abbildung 6.15: Vergleich der mit dem Modell von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) berechneten Grenzschichtdicken δ und der in dieser Arbeit bestimmten Werte. Die in dieser Arbeit bestimmten Grenzschichtdicken sind bis auf einen Wert alle größer als die mit dem Model berechneten Werte.

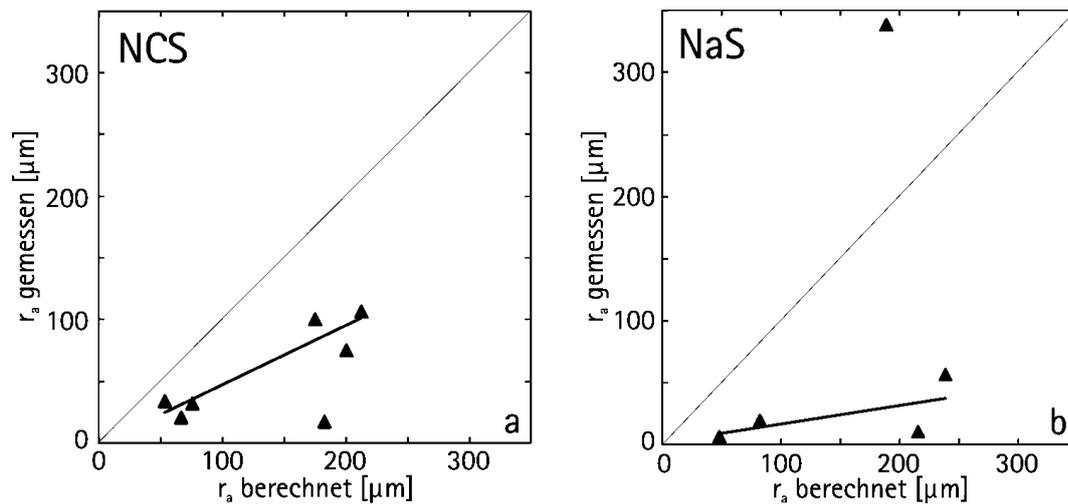


Abbildung 6.16: Die mit dem Modell berechneten Radienabnahmen aufgetragen gegen die aus den *in situ* - Experimenten gemessenen Radienabnahmen. a) zeigt die Werte für die Magnetitauflösung in NCS-Schmelze und b) für die Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze. Es ist zu erkennen, dass die berechneten Radienabnahmen bis auf einen Wert bei NaS deutlich kleiner sind. Die Ursache dafür ist die optische Verzerrung durch den Tiegel bei der Messung der Radien aus den *in situ* - Experimenten.

am Versuchsende bei der Versuchstemperatur entspricht, sondern immer mit etwa der gleichen Temperatur (von etwa 1050 bis 1200°C) korreliert. Für die Modellierung der Kristallauflösung wurden die Werte für die diffusive Kristallauflösung verwendet.

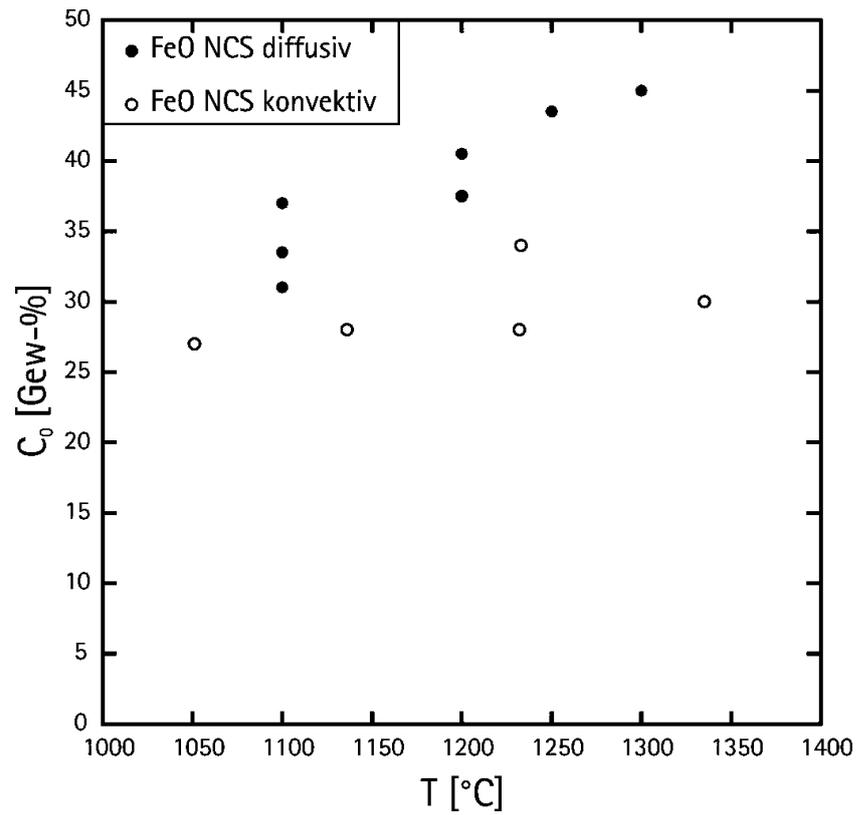


Abbildung 6.17: Vergleich der Grenzflächenkonzentrationen C_0 von FeO ermittelt aus den Experimenten zur diffusiven und konvektiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze.

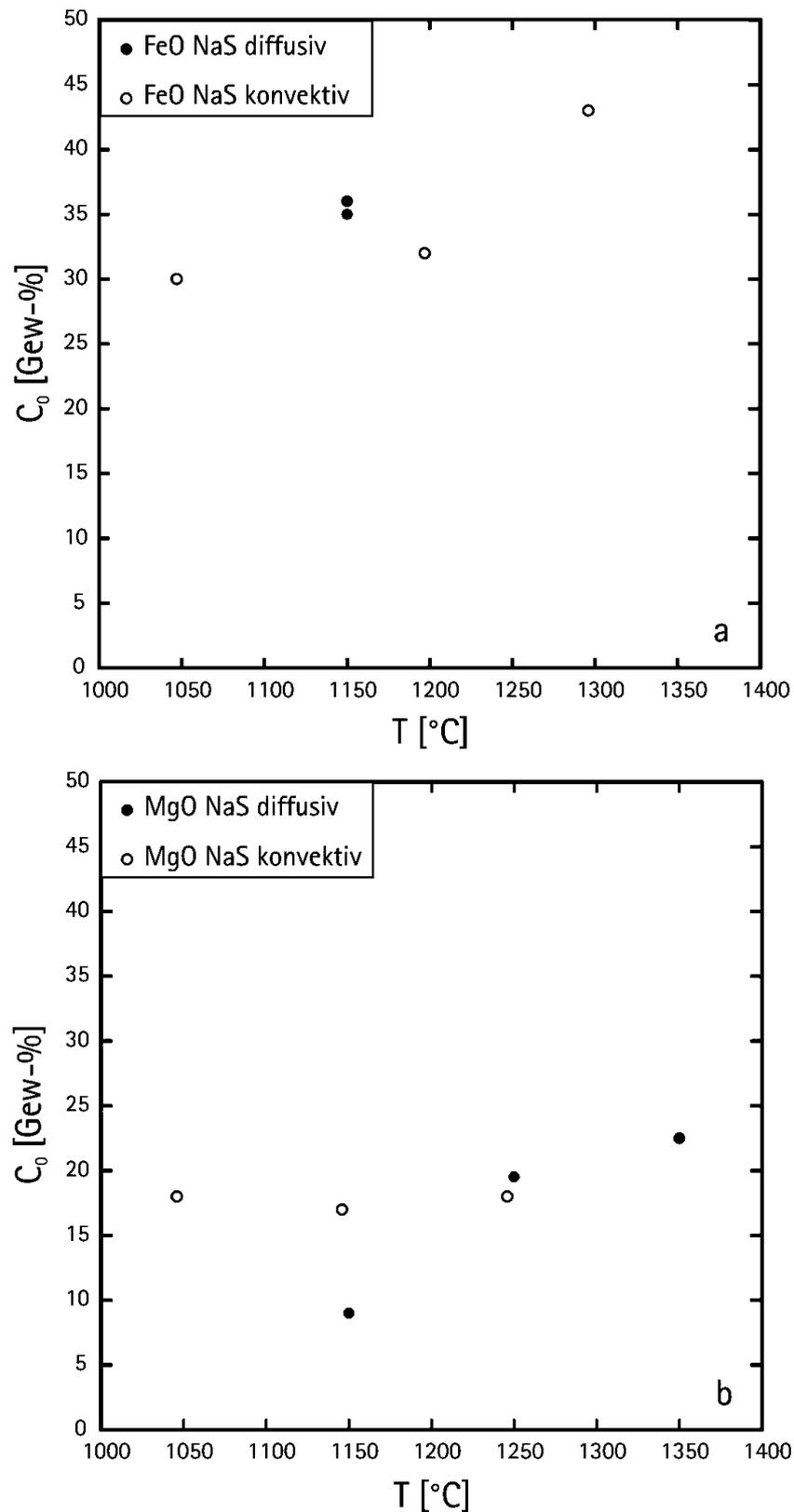


Abbildung 6.18: Vergleich der Grenzflächenkonzentrationen C_0 von a) FeO und b) MgO ermittelt aus den Experimenten zur diffusiven und konvektiven Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze.

Kapitel 7

Gesamtbetrachtung und Ausblick

Die diffusive und konvektive Kristallauflösung in silikatischen Schmelzen wurde in dieser Arbeit experimentell untersucht und die Ergebnisse mit den vorhandenen Modellvorstellungen in Beziehung gestellt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde die diffusive Kristallauflösung von Olivin in Haplobasaltschmelzen ($An_{42}Di_{58}$), von Magnetit in Kalknatronsilikatschmelzen (NCS) und von Magnetit und Olivin in Natriumsilikatschmelzen (NaS) untersucht.

Es wurden Experimente mit einer modifizierten Diffusionspaartechnik in einem Piston Zylinder und einer IHPV durchgeführt. Nach aufgetretenen Problemen bezüglich Konvektionserscheinungen in den Experimenten mit NCS- und NaS- Schmelzen, wurde für diese Experimente die Kapselgeometrie verändert. Die Veränderung konnte eine leichte Verbesserung der Konvektionsanfälligkeit dieser Systeme erreichen. Dennoch sind wie auch bei BEHRENS & STELLING (2011) beschrieben, auf Grund der niedrigen Viskosität der NCS- und NaS- Schmelzen bei Temperaturen über 1000°C Konvektionseinflüsse nie vollständig unterdrückbar. Die berechneten Diffusionskoeffizienten können somit eher als obere Grenzwerte betrachtet werden.

Für die diffusive Olivinauflösung in Haplobasaltschmelze ist festzustellen, dass Al_2O_3 am langsamsten diffundiert da es ein Netzwerkbildner ist. FeO_{tot} diffundiert schneller und weist Diffusionskoeffizienten höher als die nach der Eyring-Beziehung berechneten Diffusivitäten auf. Das Fitten der Konzentrationsprofile war auf Grund der geringen FeO_{tot} -Konzentration äußerst schwierig. Die in dieser Arbeit ermittelten Diffusionskoeffizienten für MgO weisen dagegen eine gute Übereinstimmung mit den

Werten aus der Literatur auf.

Für die diffusive Magnetitauflösung in NCS - Schmelzen wurden Diffusivitäten für FeO_{tot} ermittelt, die mehr als 0,5 log-Einheiten schneller sind, als die nach der Eyring-Beziehung abgeschätzten Werte. Dieses Ergebnis stimmt mit dem von BEHRENS & HAACK (2007) beschriebenen Verhalten überein. An der Grenzschicht zwischen Magnetit und NCS - Schmelze kam es bei allen Experimenten unterhalb von 1300°C zur Bildung von Pyroxenkristallen. Die Ursache ist, dass das chemische und thermische Stabilitätsfeld der Pyroxene erreicht wurde.

Für die diffusive Magnetit- und Olivinauflösung in NaS- Schmelzen wurden Diffusivitäten für FeO_{tot} bzw. MgO ermittelt, die in etwa mit den nach der Eyring-Beziehung abgeschätzten Werten übereinstimmen. An der Grenzschicht zwischen Magnetit und NaS- Schmelzen kam es zur Bildung von Magnetit-Quenchkristallen. Die Ursache hierfür ist, dass bei der Abkühlung eine Übersättigung der Schmelze mit FeO stattfand. Bei der diffusiven Olivinauflösung in NaS- Schmelzen wurden keine Kristallbildungen an den Grenzflächen zwischen Kristall und Schmelze festgestellt.

Generell wurden bei der Betrachtung der Konzentrationsprofile aller Experimente zur diffusiven Kristallauflösung in den ersten 50 bis 100 μm in der Schmelze ein Abweichen der Profile vom Ideal festgestellt. Die Ursachen dafür sind retrograde Prozesse, die bei der Abkühlung die Profile überprägten.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigte sich mit der *in situ* - Beobachtung konvektiven Kristallauflösung von Magnetit in NCS - Schmelzen und von Magnetit und Olivin in NaS - Schmelzen. Des Weiteren wurden die Ergebnisse mit den nach dem Modell von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005) berechneten Werten verglichen.

Für die Experimente mit *in situ* - Beobachtung der konvektiven Kristallauflösung wurden aus den aufgezeichneten Einzelbildern Filme erstellt, in denen sich die Verläufe der Experimente sehr gut nachvollziehen lassen. Aus den Einzelbildern wurden die Positionen und Durchmesser der Kristalle über die gesamte Versuchsdauer gemessen. Auf Grund der Krümmung der Tiegel war eine genaue Durchmesserbestimmung nicht möglich. Da sich die Krümmung jedoch wesentlich mehr auf die vertikale als auf die horizontale Achse auswirkte, sind die gemessenen Positionen der Kristalle während der Versuche präziser. Bei den verwendeten Schmelzen kam es zu einer chemischen Reaktion zwischen Tiegelmateriale und Schmelze, die zur Trübung der Tiegel führte.

Diese Trübung war bei der Verwendung von NaS - Schmelzen stärker ausgeprägt.

Als Nebenprodukt ließen sich die Viskositäten der verwendeten Schmelzen berechnen und wiesen eine Übereinstimmung im Bereich von $<0,3$ log-Einheiten mit den Werten von BORNHÖFT & BRÜCKNER (1994) auf.

Beim Vergleich der Daten aus den Experimenten zur konvektiven Kristallauflösung mit den berechneten Modelldaten ist zu erkennen, dass die berechneten Sinkgeschwindigkeiten eine gute Übereinstimmung mit den modellierten haben.

Nach dem Versuchsende benötigt die Schmelze einige Sekunden bis sie eine so hohe Viskosität erreicht hat, dass der Fall- und Auflösungsprozess des absinkenden Kristalls beendet wird. Die Kristalle fallen in der Abkühlzeit nicht nur weiter, sie lösen sich auch weiter auf und überprägen damit die Grenzschichten um die Kristalle. Letztendlich ist in den Versuchprodukten immer der gleiche Zustand konserviert und nicht der Zustand am Versuchsende bei der Versuchstemperatur. Somit sind alle Werte (Grenzschichtdicken und Grenzflächenkonzentrationen), die aus den Versuchprodukten und nicht *in situ* ermittelt wurden, nicht mit der Versuchstemperatur korreliert.

Die in dieser Arbeit erstmals an silikatischen Schmelzen, unter ähnlichen Bedingungen wie sie in der Magmenkammer vorliegen, durchgeführten Experimente zur konvektiven Kristallauflösung mit *in situ* - Beobachtung ermöglichen die Überprüfung und Bestätigung der Anwendbarkeit des Modells von ZHANG & XU (2003) und ZHANG (2005).

Als Ausblick für mögliche zukünftige Experimente könnte die Auswahl von Schmelzzusammensetzungen, die näher an denen natürlicher Schmelzen sind, genannt werden. Jedoch bleibt dann das Problem der chemischen Reaktion der Schmelzen mit dem Tiegelmateriale zu lösen. Es könnten außerdem Experimente mit einer anderen Tiegelform durchgeführt werden um die Messungengenauigkeit, die durch die Tiegelkrümmung induziert wird, zu minimieren. Außerdem könnte versucht werden, die Ungenauigkeit der Messung der Kristalldurchmesser genauer zu quantifizieren. Dazu könnte zum Beispiel das Absinken einer Kugel mit bekanntem Durchmesser in der Schmelze bei realen Versuchsbedingungen und ohne Auflösung der Kugel gemessen werden. Die dann ermittelten Durchmesser könnten die Möglichkeit liefern, einen Korrekturfaktor zu berechnen. Um das Hauptproblem der Abkühlereffekte und der damit verbundenen Überprägung der Grenzschichtdicken und Grenzflächenkonzentrationen der Versuchs-

produkte zu lösen, müssten die Proben um ein vielfaches schneller abgeschreckt werden. Daraus würden jedoch große Spannungen in den Gläsern resultieren, die zum Zerspringen der Proben führen würden. Eine gute Lösung wäre die *in situ* - Messung der Grenzschichtdicken und Grenzflächenkonzentrationen. Mit den heutigen technischen Möglichkeiten ist dies jedoch nicht möglich.

Literaturverzeichnis

- Acosta-Vigil, A., London, D., Dewers, T. A. und Morgan VI, G. B. (2002a): Dissolution of corundum and andalusite in H_2O -saturated haplogranitic melts at 800°C and 200 MPa: Constraints on diffusivities and the generation of peraluminous melts. *Journal of Petrology*, 43:1885–1908.
- Acosta-Vigil, A., London, D., Morgan VI, G. B. und Dewers, T. A. (2002b): Dissolution of quartz, albite, and orthoclase in H_2O -saturated haplogranitic melt at 800°C and 200 MPa: diffusive transport properties of granitic melts at crustal anatexis conditions. *Journal of Petrology*, 47:231–254.
- Adam, G und Gibbs, JH (1965): On temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *Journal of Chemical Physics*, 43(1):139–146.
- Anthony, J.W., Bideaux, R.A., Bladh, K.W. und Nichols, M.C. (1997): *Handbook of Mineralogy III*. Mineral Data Publishing.
- Bachmann, O. und Bergantz, G.W. (2003): Rejuvenation of the fish canyon magma body: a window into the evolution of large-volume silicic magmas. *Geology*, 31:789–792.
- Baker, D. R., Conte, A. M., Freda, C. und Ottolini, L. (2002): The effect of halogens on Zr diffusion and zircon dissolution in hydrous metaluminous granitic melts. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 142:666–678.
- Behrens, B. und Haack, M. (2007): Cation diffusion in soda-lime-silicate glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:4743–4752.
- Behrens, H. und Hahn, M. (2009): Trace element diffusion and viscous flow in potassium-rich trachytic and phonolitic melts. *Chemical Geology*, 259:163–77.

- Behrens, H. und Schulze, F. (2003): Pressure dependence of melt viscosity in the system $NaAlSi_3O_8 - CaMgSi_2O_6$. *American Mineralogist*, 88:1351–1363.
- Behrens, H. und Stelling, J. (2011): Diffusion and redox reactions of sulfur in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 73:479–111.
- Behrens, H. und Stuke, A. (2003): Quantification of H_2O contents in silicate glasses using IR spectroscopy - a calibration based on hydrous glasses analyzed by Karl-Fischer titration. *Glass Science Technology*, 76(4):176–189.
- Berndt, J., Liebske, C., Holtz, F., Freise, M., Nowak, M., Ziegenbein, D., Hurkuck, W. und Koepke, J. (2002): A combined rapid-quench and H_2 -membrane setup for internally heated pressure vessels: Description and application for water solubility in basaltic melts. *American Mineralogist*, 87(11-12):1717–1726.
- Bhalla, P., Holtz, F., Linnen, B. und Behrens, H. (2005): Solubility of cassiterite in evolved granitic melts; effect of T, f_{O_2} and additional volatiles. *Lithos*, 80:387–400.
- Bockris, J.O.M., Mackenzie, J.D. und Kitchener, J.A. (1955): Viscous flow in silica and binary liquid silicates. *Transactions of the Faraday Society*, 51:1734–1748.
- Bockris, J.O. M., Tomlinson, J.W. und White, J.L. (1956): The structure of liquid silicates: partial molar volumes and expansivities. *Transactions of the Faraday Society*, 53:299–310.
- Bornhöft, H. und Brückner, R. (1994): Ultraschallmessungen und komplexe elastische Moduln silicatischer Glasschmelzen im viskoelastischen und viskosen Bereich. *Glastechnische Berichte*, 67:241.
- Botcharnikov, R.E, Almeev, R.R., Koepke, J. und Holtz, F. (2008): Phase relations and liquid lines of descent in hydrous ferrobalt - implications for the skaergaard intrusion and columbia river flood basalts. *Journal of Petrology*, 49:1687–1727.
- Bowen, N.L. (1913): The melting phenomena of plagioclase feldspars. *American Journal of Science*, 35:577–599.
- Brearley, M. und Scarfe, C. M. (1986): Dissolution rates of upper mantle minerals in an alkali basalt melt at high pressure: an experimental study and implication for ultramafic xenolith survival. *Journal of Petrology*, 27:1157–1182.

- Brewer, P., Peltzer, E., Friederich, G. und Rehder, G. (2002): Experimental determination of the fate of rising CO_2 droplets in seawater. *Environmental Science and Technology*, 36:5441–5446.
- Chakraborty, S. (1995): Diffusion in silicate melts. *Reviews in Mineralogy*, 32:411–503.
- Chakraborty, S., Dingwell, D.B. und Chaussidon, M. (1993): Chemical diffusivity of boron in melts of haplogranitic composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(8):1741–1751.
- Chen, Y. und Zhang, Y. (2008): Olivine dissolution in basaltic melt. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72:4756–4777.
- Costa, F. und Singer, B. (2002): Evolution of holocene dacite and compositionally zoned magma, volcan san pedro, southern volcanic zoen, chile. *Journal of Petrology*, 43:1571–1593.
- Crank, J. (1980): *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 2 Aufl.
- Del Gaudio, P. und Behrens, H. (2009): An experimental study on the pressure dependence of viscosity in silicate melts. *Journal of Chemical Physics*, 131:Art. nr.: 044504.
- Del Gaudio, P., Behrens, H. und Deubener, J. (2007): Viscosity and glass transition temperature of hydrous float glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353:223–236.
- Donaldson, C. H. (1985): The rates of dissolution of olivine, plagioclase, and quartz in a basaltic melt. *Mineralogical Magazine*, 49:683–693.
- Donaldson, C. H. (1990): Forsterite dissolution in superheated basaltic, andesitic and rhyolitic melts. *Mineralogical Magazine*, 54:67–74.
- Dowty, E. (1980): Crystal growth and nucleation theory and the numerical simulation of igneous crystallization. In: Hargraves, R. B. (Hrsg.), *Physics of Magmatic Processes*, Seiten 419–486. Princeton University Press, Princeton, NJ, 1 Aufl.
- Edwards, B. R. und Russell, J. K. (1996): A review and analysis of silicate mineral dissolution experiments in natural silicate melts. *Chemical Geology*, 130:233–245.

- Fanara, F. und Behrens, H. (2011): Proton conduction in hydrous glasses of the join $CaAl_2Si_2O_8$ - $CaMgSi_2O_6$: An impedance and infrared spectroscopic study. *The Journal of Chemical Physics*, 134(19):11 Pages.
- Fluegel, A. (2007): Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach. *European Journal of Glass Science and Technology Part A*, 48:13–30.
- Fontana, E.H. und Plummer, W.A. (1979): A viscosity-temperature relation for glass. *Journal of the American Ceramic Society*, 62:367–369.
- Fulcher, G.S. (1925): Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8:339–355.
- Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W. und Kress, V.C. (2002): The pMELTS: A revision of MELTS for improved calculation of phase relations and major element partitioning related to partial melting of the mantle to 3 GPa. *Geochemistry Geophysics Geosystems*, 3:U1–U36.
- Haller, W., Blackburn, D.H. und Simmons, J.H. (1974): Miscibility gaps in alkali-silicate binaries - data and thermodynamic interpretation. *Journal of the American Ceramic Society*, 57(3):120–126.
- Harrison, T. M. und Watson, E. B. (1983): Kinetics of zircon dissolution and zirconium diffusion in granitic melts of variable water content. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84:66–72.
- Harrison, T. M. und Watson, E. B. (1984): The behavior of apatite during crustal anatexis: equilibrium and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48:1467–1477.
- Henstock, T.J., Woods, A.W. und White, R.S. (1993): The accretion of oceanic crust by episodic sill intrusion. *Journal of Geophysical Research*, 98:4143–4161.
- Hetherington, G., Jack, K.H. und Kennedy, J.C. (1964): The viscosity of vitreous silica. *Physics and Chemistry of Glasses*, 5:130–136.
- Hui, H. und Zhang, Y. (2007): Toward a general viscosity equation for natural anhydrous and hydrous silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:403–416.
- Irvine, T.N., Andersen, J.C.O. und Brooks, C.K. (1998): Included blocks (and blocks within blocks) in the Skaergaard intrusion: Geologic relations and the origins

- of rhythmic modally graded layers. *Geological Society of America Bulletin*, 110:1398–1447.
- Jebsen-Marwedel, H. und Brückner, R. (2011): *Glastechnische Fabrikationsfehler*. Springer.
- Joachim, B. (2008): Konvektive Auflösung von Mineralen in basaltischer Schmelze. Diplomarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- Johannes, W., Koepke, J. und Behrens, H. (1994): Partial melting reactions of plagioclase and plagioclase-bearing systems. *NATO ASI series*, 421:161–194.
- Kelemen, P.B., Koga, K. und Shimizu, N. (1997): Geochemistry of gabbro sills in the crust-mantle transition zone of the oman ophiolite: Implications for the origin of the oceanic lower crust. *Earth and Planetary Science Letters*, 146:475–488.
- Kerr, R.C. (1994a): Dissolving driven by vigorous compositional convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 280:287–302.
- Kerr, R.C. (1994b): Melting driven by vigorous compositional convection. *Journal of Fluid Mechanics*, 280:255–285.
- Kerr, R.C. (1995): Convective crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 121:237–246.
- Kirkpatrick, R. J. (1975): Crystal growth from the melt: a review. *American Mineralogist*, 60:798–814.
- Kirkpatrick, R. J. (1981): Kinetics of crystallization of igneous rocks. *Reviews in Mineralogy*, 8:321–389.
- Klöß, G.H. (2000): Dichtefluktuationen natürlicher Gläser. Habilitationsschrift, Friedrich Schiller Universität Jena.
- Koepke, J. und Behrens, H. (2001): Trace element diffusion in andesitic melts: An application of synchrotron X-ray fluorescence analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65:1481–1498.
- Kozu, S. und Kani, K. (1935): Viscosity measurements of the ternary system diopside–albite–anorthite at high temperatures. *Proceedings of the Imperial Academy of Japan*, 11:383–385.

- Kracek, F.C. (1930): The system sodium oxide–silica. *Journal Physical Chemistry*, 34(7):1583–1598.
- Kuo, L.-C. und Kirkpatrick, R. J. (1985): Kinetics of crystal dissolution in the system diopside–forsterite–silica. *American Journal of Science*, 285:51–90.
- Lapham, K.E., Holloway, J.R. und Delaney, J.R. (1984): Diffusion of H_2O and D_2O in obsidian at elevated temperatures and pressures. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 67(1–3):179–191.
- Lattard, D. und Partzsch, G.M. (2001): Magmatic crystallization at 1 bar in systems closed to oxygen: A new/old experimental approach. *European Journal of Mineralogy*, 13:467–478.
- Le Maitre, R. W. (2002): *Igneous rocks a classification and glossary of terms. Recommendations of the IUGS subcommission on the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge : Cambridge University Press, 2nd Aufl.
- Leko, V.K., Gusakova, N.K., Meshcheryakova, E.V. und Prokhorova, T.I. (1977): The effect of impurity alkali oxides, hydroxyl groups, Al_2O_3 , and Ga_2O_3 on the viscosity of vitreous silica. *Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 3:204–210.
- Levich, V.G. (1962): *Physicochemical Hydrodynamics*. Prentice–Hall, Inc.
- Liang, Y. (1999): Diffusive dissolution in ternary systems: analysis with applications to quartz and quartzite dissolution in molten silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63:3983–3995.
- Liang, Y. (2000): Dissolution in molten silicates: effects of solid solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64:1617–1627.
- Linnen, R.L., Pichavant, M., Holtz, F. und Burgess, S. (1995): The effect of f_{O_2} on the solubility, diffusion, and speciation of tin in haplogranitic melt at 850°C and 2 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59:1579–1588.
- McBirney, A.R. (1996): The Skaergaard Intrusion. In: Cawthorn, R. G. (Hrsg.), *Layered Intrusions*, Seiten 147–180. Elsevier, Amsterdam, 1 Aufl.
- Morgan, Z., Liang, Y. und Hess, P.C. (2006): An experimental study of anorthosite dissolution in lunar picritic magmas: implications for crustal assimilation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70:3477–3491.

- Mungall, J.E. (2002): Empirical models relating viscosity and tracer diffusion in magmatic silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(1):125–143.
- Mysen, B. O. (1977): The solubility of H_2O and CO_2 under predicted magma genesis conditions and some petrological and geophysical implications. *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 15:351–361.
- Mysen, B. O. und Cody, G. D. (2004): Solubility and solution mechanism of H_2O in alkali silicate melts and glasses at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(24):5113–5126.
- Nakada, S. und Motomura, Y. (1999): Petrology of the 1991-1995 eruption at unzen: effusion pulsation and groundmass crystallization. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 89:173–196.
- Naslund, H.R. und McBirney, A.R. (1996): Mechanisms of formation of igneous layering. In: Cawthorn, R. G. (Hrsg.), *Layered Intrusions*, Seiten 1–43. Elsevier, Amsterdam, 1 Aufl.
- Nölle, G. (1997): *Technik der Glasherstellung*. DVG, 3 Aufl.
- Ochs, F. A. und Lange, R. A. (1999): The density of hydrous magmatic liquids. *Science*, 283:1314–1317.
- Onsager, L. (1945): Theories and problems of liquid diffusion. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 46:241–265.
- Poole, J.P. (1948): Viscosité à basse température des verres alcalino-silicatés. *Verres Réfract*, 2:222–228.
- Prado, M.O., Fredericci, C. und Zanutto, E.D. (2003): Isothermal sintering with concurrent crystallization of polydispersed soda-lime-silica glass beads. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331(1–3):145–156.
- Rapp, R. P. und Watson, E. B. (1986): Monazite solubility and dissolution kinetics: implications for the thorium and light rare earth chemistry of felsic magmas. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 94:304–316.
- Richet, P., Robie, RA und Hemingway, BS (1986): Low-temperature heat capacity of diopside glass ($CaMgSi_2O_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy

- theory applied to the viscosity of liquid silicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(7):1521–1533.
- Scarfe, C.M., Cronin, D.J., Wenzel, J.T. und Kauffman, D.A. (1983): Viscosity-temperature relationships at 1 atm in the system diopside-anorthite. *American Mineralogist*, 68:1083–1088.
- Scholze, H. (1959): Der Einbau des Wassers in Gläsern. *Glastechnische Berichte*, 132(13):81–88.
- Scholze, H. (1988): *Glas—Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, 3 Aufl.
- Shaw, C.S.J. (2000): The effect of experiment geometry on the mechanism and rate of dissolution of quartz in basanite at 0.5 GPa and 1350°C. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 139:509–525.
- Shaw, C.S.J. (2004): Mechanisms and rates of quartz dissolution in melts in the CMAS ($\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) system. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 148:180–200.
- Shaw, C.S.J. (2006): Effects of melt viscosity and silica activity on the rate and mechanism of quartz dissolution in the melts of the CMAS and CAS systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 151:665–680.
- Stelling, J. (2009): *Diffusion, Speziation und Löslichkeit von Schwefel in Silikatschmelzen*. Doktorarbeit, Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover.
- Stolper, E. M. (1982): Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81:1–17.
- Tammann, G. und Hesse, W. (1926): Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156(1):245–257.
- Taniguchi, H. (1995): Universal viscosity-equation for silicate melts over wide temperature and pressure ranges. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 66(1–4):1–8.
- Tilley, C.E. (1922): Density, refractivity, and composition relations of some natural glasses. *Mineralogical Magazine*, 19:275–294.

- Tomiya, A. und Takahashi, E. (2005): Evolution of the magma chamber beneath usu volcano since 1663: a natural laboratory for observing changing phenocryst compositions and textures. *Journal of Petrology*, 46:2395–2426.
- Toplis, M.J. und Carroll, M.R. (1996): Differentiation of ferro-basaltic magmas under conditions open and closed to oxygen: Implications for the skaergaard intrusion and other natural systems. *Journal of Petrology*, 37:837–858.
- Tsuchiya, A. (1985): Partial melting kinetics of plagioclase–diopside pairs. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 91:12–23.
- Tsuchiya, A. und Takahashi, E. (1983): Melting kinetics of plagioclase feldspar. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 84:345–354.
- Urbain, G., Bottinga, Y. und Richet, P. (1982): Viscosity of liquid silica, silicates and aluminosilicates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46:1061–1071.
- Vogel, D.H. (1921): Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645–646.
- Watson, E.B. (1994): Diffusion in volatile-bearing magmas. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 30:371–411.
- Wilke, M. und Behrens, H. (1999): The Dependence of the Partitioning of Iron and Europium between Plagioclase and Hydrous Tonalitic Melt on Oxygen Fugacity. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 137:102–114.
- Williamson, J. und Glasser, F.P. (1965): Phase Relations In System $Na_2Si_2O_5$ - SiO_2 . *Science*, 148(3677):1589–1591.
- Winchell, P. und Norman, J.H. (1969): A study of the diffusion of radioactive nuclids in molten silicates at high temperature. *Third Int'l Symp High-Temp Techn Proc, Asilomar, California*, Seiten 479–492.
- Yaouancq, G. und MacLeod, C. J. (2000): Petrofabric Investigation of Gabbros from the Oman Ophiolite: Comparison between AMS and Rock Fabric. *Marine Geophysical Researches*, 21:289–305.
- Zachariasen, W.H. (1932): The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, 54:3841–3851.

- Zhang, Y. (2005): Fate of rising CO_2 droplets in seawater. *Environmental Science and Technology*, 39:7719–7724.
- Zhang, Y. und Cherniak, D.J. (2010): Diffusion in minerals and melts: Introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 72:1–4.
- Zhang, Y., Walker, D. und Lesher, C.E. (1989): Diffusive crystal dissolution. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 102:492–513.
- Zhang, Y. und Xu, Z. (2003): Kinetics of convective crystal dissolution and melting, with applications to methane hydrate dissolution and dissociation in seawater. *Earth and Planetary Science Letters*, 213:133–148.

Anhang A

zusätzliche Daten

Tabelle A.1: Die verwendeten Standards für die Messungen der Zusammensetzungen der verwendeten Olivin- und Magnetitkristalle sowie der Gläser mittels EMPA.

Oxid	Standard
Na_2O	Albit ($NaAlSi_3O_8$)
Al_2O_3	Korund (Al_2O_3)
SiO_2	Wollastonit ($CaSi_2O_6$)
CaO	Wollastonit ($CaSi_2O_6$)
TiO_2	Rutil (TiO_2)
FeO_{tot}	Hämatit (Fe_2O_3)
MgO	MgO
MnO	Mangan(II,III)-oxid (Mn_3O_4)
K_2O	Orthoklas ($KAlSi_3O_8$)

Tabelle A.2: Die Nachweisgrenzen für die Messungen der Zusammensetzungen der verwendeten Olivin- und Magnetitkristalle mittels EMPA.

	Nachweisgrenze [Gew-%]
Na_2O	0,45
Al_2O_3	0,24
SiO_2	0,37
CaO	0,07
TiO_2	0,10
FeO_{tot}	0,42
MgO	0,14
MnO	0,48
K_2O	0,03

Tabelle A.3: Einzelmessungen der Glaszusammensetzungen von $An_{42} - Di_{58}$ normiert auf eine Summe von 100 Gew-%.

Al_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Summe	Name
15,05	51,25	24,13	9,57	100	$An_{42} - Di_{58}$
15,52	50,78	24,89	8,82	100	$An_{42} - Di_{58}$
15,59	51,04	23,95	9,24	100	$An_{42} - Di_{58}$
14,98	51,01	24,55	9,46	100	$An_{42} - Di_{58}$
15,60	50,56	24,35	9,48	100	$An_{42} - Di_{58}$
15,18	51,19	24,26	9,38	100	$An_{42} - Di_{58}$
15,43	51,72	23,34	9,51	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-8
15,90	51,18	23,98	8,93	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-8
15,46	51,14	24,13	9,27	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-8
15,43	50,79	24,13	9,65	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-8
15,51	50,78	24,45	9,26	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-9
15,11	50,60	24,84	9,45	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-9
15,70	51,23	23,76	9,31	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-9
15,25	51,13	24,27	9,35	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-9
15,51	50,78	24,45	9,26	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-9
15,85	50,86	23,98	9,31	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-11
15,39	51,11	24,03	9,47	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-11
15,33	50,98	24,32	9,37	100	$An_{42} - Di_{58}$ - IH0WT-11
15,43	51,01	24,21	9,34		Mittelwert
0,25	0,28	0,37	0,20		σ

Tabelle A.4: Einzelmessungen der Glaszusammensetzungen von NCS normiert auf eine Summe von 100 Gew-%. u.M. = unterhalb der Messgrenze

Na_2O	SiO_2	CaO	Al_2O_3	FeO_{tot}	MgO	Summe	Name
16,14	73,36	10,50	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm
15,96	73,46	10,57	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm
15,53	74,09	10,38	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm
13,23	76,93	9,48	0,09	u.M.	0,26	100	NCS IHMG-5
12,52	77,95	9,47	0,06	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-5
12,45	78,27	9,20	0,07	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-6
12,87	77,33	9,27	u.M.	u.M.	0,48	100	NCS IHMG-6
14,99	74,83	10,18	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-7
14,83	75,03	10,14	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-7
14,29	75,46	10,11	u.M.	u.M.	0,15	100	NCS IHMG-7
15,62	73,43	10,95	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-7
14,00	76,09	9,72	u.M.	u.M.	0,19	100	NCS IHMG-7
12,59	78,07	9,33	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-7
16,44	74,15	9,41	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-7
13,07	77,96	8,97	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
13,82	76,62	9,55	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
14,33	75,97	9,70	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
14,33	76,00	9,67	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
14,04	76,33	9,63	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
13,84	76,44	9,71	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS IHMG-8
15,95	74,44	9,61	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T1
16,04	74,48	9,48	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T1
16,57	73,84	9,59	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T1
15,07	75,08	9,84	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T7
15,72	74,43	9,86	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T7
16,15	74,24	9,61	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T7
16,72	73,37	9,91	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T2
15,86	74,77	9,37	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T2
16,04	74,51	9,45	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T2
15,57	74,97	9,45	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T2
16,35	74,15	9,50	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T2
16,00	74,47	9,40	u.M.	0,12	u.M.	100	NCS 1atm T2
15,56	74,47	9,97	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T3
15,99	74,63	9,37	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T3
15,56	74,27	10,16	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T3
13,08	77,60	9,33	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T5
12,42	78,38	9,20	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T5
12,89	77,38	9,72	u.M.	u.M.	u.M.	100	NCS 1atm T5
14,80	75,45	9,71					Mittelwert
1,38	1,55	0,42					σ

Tabelle A.5: Einzelmessungen der Glaszusammensetzungen von NaS normiert auf eine Summe von 100 Gew-%. u.M. = unterhalb der Messgrenze

Na_2O	SiO_2	FeO_{tot}	CaO	MgO	Summe	Name
16,45	83,34	0,12	0,02	0,02	100	NS3 - IHON3-4
16,83	82,89	0,13	0,04	u.M.	100	NS3 - IHON3-4
15,86	83,97	0,08	0,01	0,03	100	NS3 - IHON3-4
14,82	85,15	u.M.	u.M.	u.M.	100	NS3 - IHON3-4
16,69	83,19	0,03	u.M.	u.M.	100	NS3 - IHON3-4
16,97	82,89	0,01	0,05	u.M.	100	NS3 IHON3-5
17,33	82,61	u.M.	u.M.	0,04	100	NS3 IHON3-5
16,42	83,54	u.M.	0,04	u.M.	100	NS3 IHON3-5
16,48	83,45	u.M.	u.M.	0,01	100	NS3 IHON3-5
16,10	83,77	0,11	u.M.	0,03	100	NS3 IHON3-5
16,09	83,71	0,06	0,03	0,05	100	NS3 IHMN3-8
17,38	82,46	0,11	0,04	0,01	100	NS3 IHMN3-8
19,58	80,20	0,06	0,04	0,06	100	NS3 IHMN3-8
17,08	82,82	0,03	0,02	0,01	100	NS3 IHMN3-8
14,80	85,13	0,01	0,05	u.M.	100	NS3 IHON3-3
14,67	85,14	0,15	0,01	0,03	100	NS3 IHON3-3
15,18	84,66	0,08	0,04	u.M.	100	NS3 IHON3-3
14,28	85,60	0,05	0,03	0,02	100	NS3 IHON3-3
14,24	85,55	0,11	0,09	u.M.	100	NS3 IHON3-3
14,65	85,28	u.M.	0,01	0,04	100	NS3 IHON3-3
18,01	81,82	0,10	0,01	u.M.	100	NS3 1atm A4
18,89	80,97	u.M.	0,03	0,02	100	NS3 1atm A4
19,38	80,48	0,08	u.M.	u.M.	100	NS3 1atm A4
19,67	80,24	0,06	0,01	u.M.	100	NS3 1atm B4
19,22	80,76	u.M.	u.M.	0,02	100	NS3 1atm B4
19,00	80,87	0,07	u.M.	0,01	100	NS3 1atm B4
17,61	82,26	0,05	u.M.	u.M.	100	NS3 1atm B1
17,08	82,88	u.M.	u.M.	u.M.	100	NS3 1atm B1
16,72	83,19	u.M.	u.M.	u.M.	100	NS3 1atm B1
16,94	82,95	u.M.	0,02	u.M.	100	NS3 1atm B1
17,87	82,05	0,05	0,01	u.M.	100	NS3 1atm B1
16,47	83,46	0,03	0,01	0,02	100	NS3 1atm B1
17,11	82,82	u.M.	0,02	0,02	100	NS3 1atm B1
17,18	82,78	u.M.	0,02	0,01	100	NS3 1atm B1
17,44	82,45	0,03	0,04	0,04	100	NS3 1atm B1
15,31	84,52	0,14	u.M.	0,02	100	NS3 1atm A3
14,92	85,08	u.M.	u.M.	u.M.	100	NS3 1atm A3
15,20	84,68	u.M.	0,03	u.M.	100	NS3 1atm A3
17,46	82,41	u.M.	0,02	0,01	100	NS3 1atm A3
14,95	84,90	u.M.	0,02	u.M.	100	NS3 1atm A3
16,71	83,17					Mittelwert
1,51	1,51					σ

Tabelle A.7: Fortsetzung: Einzelmessungen der Zusammensetzungen der verwendeten Magnetitkristalle. u.M. = unterhalb der Messgrenze

Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	TiO_2	FeO_{tot}	MgO	MnO	Summe	Name
...									
0,20	0,09	u.M.	0,02	0,08	94,36	0,12	0,08	94,94	Magnetit NCS-1atm-T2
0,32	0,08	0,03	0,12	0,05	92,75	0,07	u.M.	93,43	Magnetit NCS-1atm-T2
0,29	0,02	u.M.	u.M.	0,10	95,36	0,08	u.M.	95,85	Magnetit NCS-1atm-T2
u.M.	0,10	0,02	u.M.	u.M.	94,47	0,11	u.M.	94,69	Magnetit NCS-1atm-T2
u.M.	0,10	0,03	u.M.	0,03	94,42	0,10	0,05	94,73	Magnetit NCS-1atm-T2
u.M.	0,06	0,09	u.M.	u.M.	95,67	0,28	u.M.	96,10	Magnetit NCS-1atm-T2
u.M.	0,06	u.M.	u.M.	u.M.	93,43	0,12	u.M.	93,60	Magnetit NCS-1atm-T5
u.M.	0,14	u.M.	u.M.	u.M.	93,81	0,10	0,09	94,14	Magnetit NCS-1atm-T5
u.M.	0,11	0,05	u.M.	0,07	91,53	0,01	u.M.	91,78	Magnetit NCS-1atm-T5
u.M.	0,13	u.M.	u.M.	0,03	94,43	0,05	0,11	94,75	Magnetit NCS-1atm-T1
u.M.	0,14	u.M.	u.M.	u.M.	94,58	0,18	u.M.	94,90	Magnetit NCS-1atm-T1
0,15	0,01	u.M.	u.M.	0,03	94,64	0,20	u.M.	95,04	Magnetit NCS-1atm-T1
u.M.	0,09	0,04	0,10	0,06	94,03	0,02	u.M.	94,35	Magnetit NCS-1atm-T3
u.M.	0,06	0,02	0,04	0,06	94,29	0,06	0,08	94,60	Magnetit NCS-1atm-T3
u.M.	u.M.	u.M.	0,07	u.M.	94,67	0,08	0,20	95,01	Magnetit NCS-1atm-T3
u.M.	0,10	u.M.	u.M.	0,07	94,49	0,09	0,03	94,78	Magnetit NCS-1atm-T7
u.M.	0,09	u.M.	u.M.	0,03	94,98	0,12	u.M.	95,22	Magnetit NCS-1atm-T7
0,12	0,20	0,01	u.M.	0,06	95,12	0,02	u.M.	95,54	Magnetit NCS-1atm-T7
0,21	0,10	0,07	0,06	0,06	93,93	0,13	0,14		Mittelwert
0,09	0,06	0,08	0,04	0,03	1,38	0,12	0,13		σ

Tabelle A.9: Fortsetzung: Einzelmessungen der Zusammensetzungen von den verwendeten Olivinkristallen. u.M. = unterhalb der Messgrenze

Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	CaO	FeO_{tot}	MgO	MnO	Summe	Name
...								
0,03	0,02	42,35	0,03	5,07	53,03	0,11	101	IH0Wt-8 Olivin
0,04	u.M.	42,86	0,04	5,09	52,71	0,00	101	IH0Wt-8 Olivin
0,01	u.M.	42,83	0,08	5,17	51,99	0,28	100	IH0Wt-8 Olivin
u.M.	u.M.	42,77	0,07	4,71	52,38	0,26	100	IH0Wt-8 Olivin
u.M.	0,06	42,37	0,13	4,59	52,37	0,09	100	IH0Wt-8 Olivin
u.M.	u.M.	42,43	0,02	5,42	51,13	0,19	99	IH0Wt-9 Olivin
u.M.	u.M.	42,28	u.M.	5,39	51,98	0,11	100	IH0Wt-9 Olivin
0,04	0,04	43,40	0,08	4,96	52,44	0,09	101	IH0Wt-9 Olivin
u.M.	u.M.	42,73	0,05	5,42	52,86	0,19	101	IH0Wt-9 Olivin
0,03	u.M.	41,95	0,04	7,06	50,35	0,05	99	IHON3-5 Olivin
0,01	u.M.	42,94	0,02	7,64	51,87	0,17	103	IHON3-5 Olivin
u.M.	u.M.	42,62	0,04	7,08	50,72	0,12	101	IHON3-5 Olivin
0,01	u.M.	42,83	0,04	7,22	51,37	0,19	102	IHON3-5 Olivin
0,32	u.M.	38,26	u.M.	5,35	50,99	0,09	95	IHON3-4 Olivin
u.M.	u.M.	42,34	0,05	7,89	50,15	u.M.	100	IHON3-4 Olivin
0,01	u.M.	41,93	u.M.	8,27	50,30	u.M.	101	IHON3-4 Olivin
0,11	u.M.	41,96	u.M.	8,44	50,19	0,14	101	IHON3-4 Olivin
0,12	u.M.	41,80	u.M.	8,58	50,01	0,03	101	IHON3-4 Olivin
		42,42		5,97	52,83			Mittelwert
		0,86		1,35	1,55			σ

Anhang B

Diffusive Kristallauflösung

Hier werden die vollständigen Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur diffusiven Kristallauflösung dargestellt.

B.1 Olivinauflösung in Haplobasalt-Schmelze

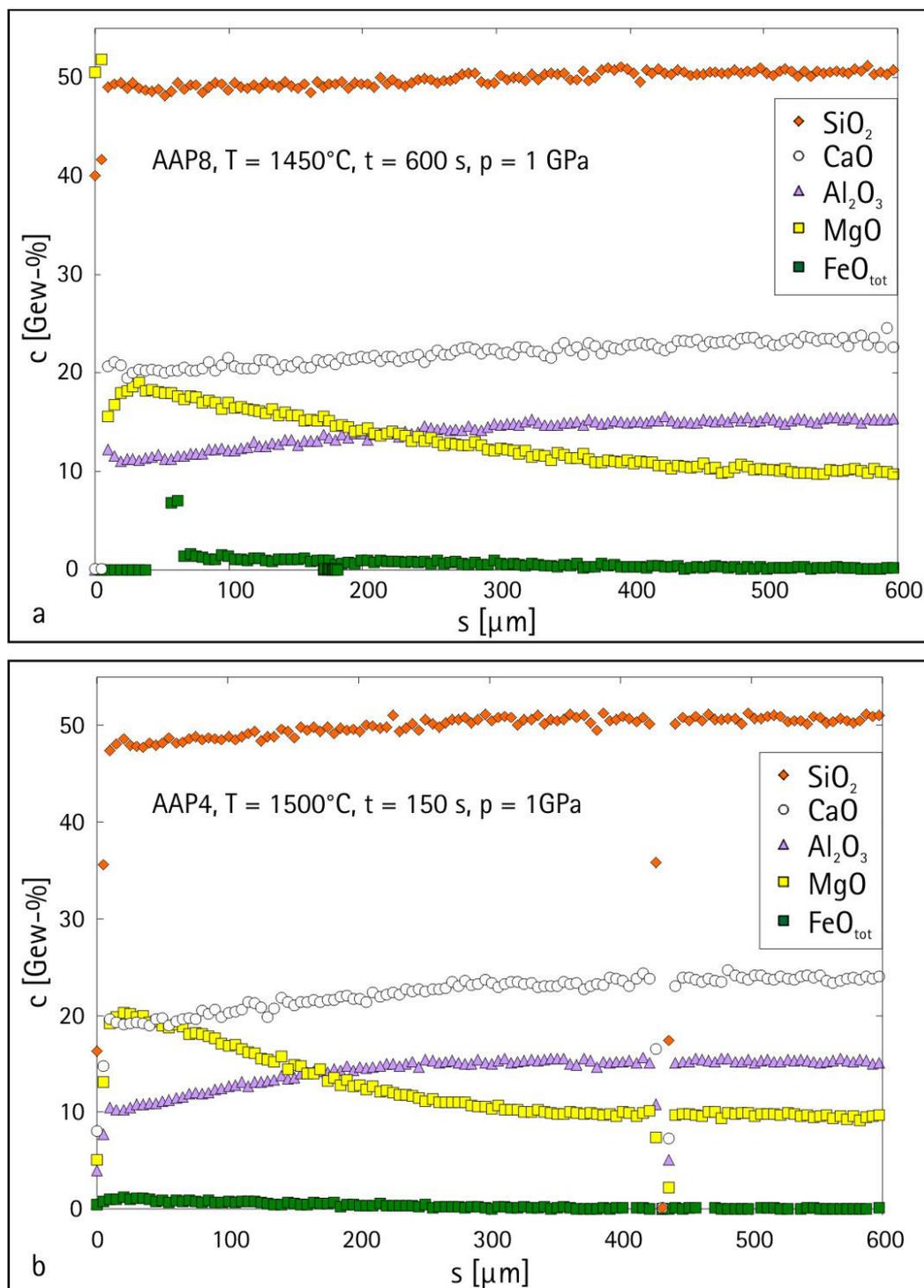


Abbildung B.1: a) Die für die Probe AAP8 (1450°C , 600 s, 1 GPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts. b) Die für die Probe AAP4 (1500°C , 150 s, 1 GPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts.

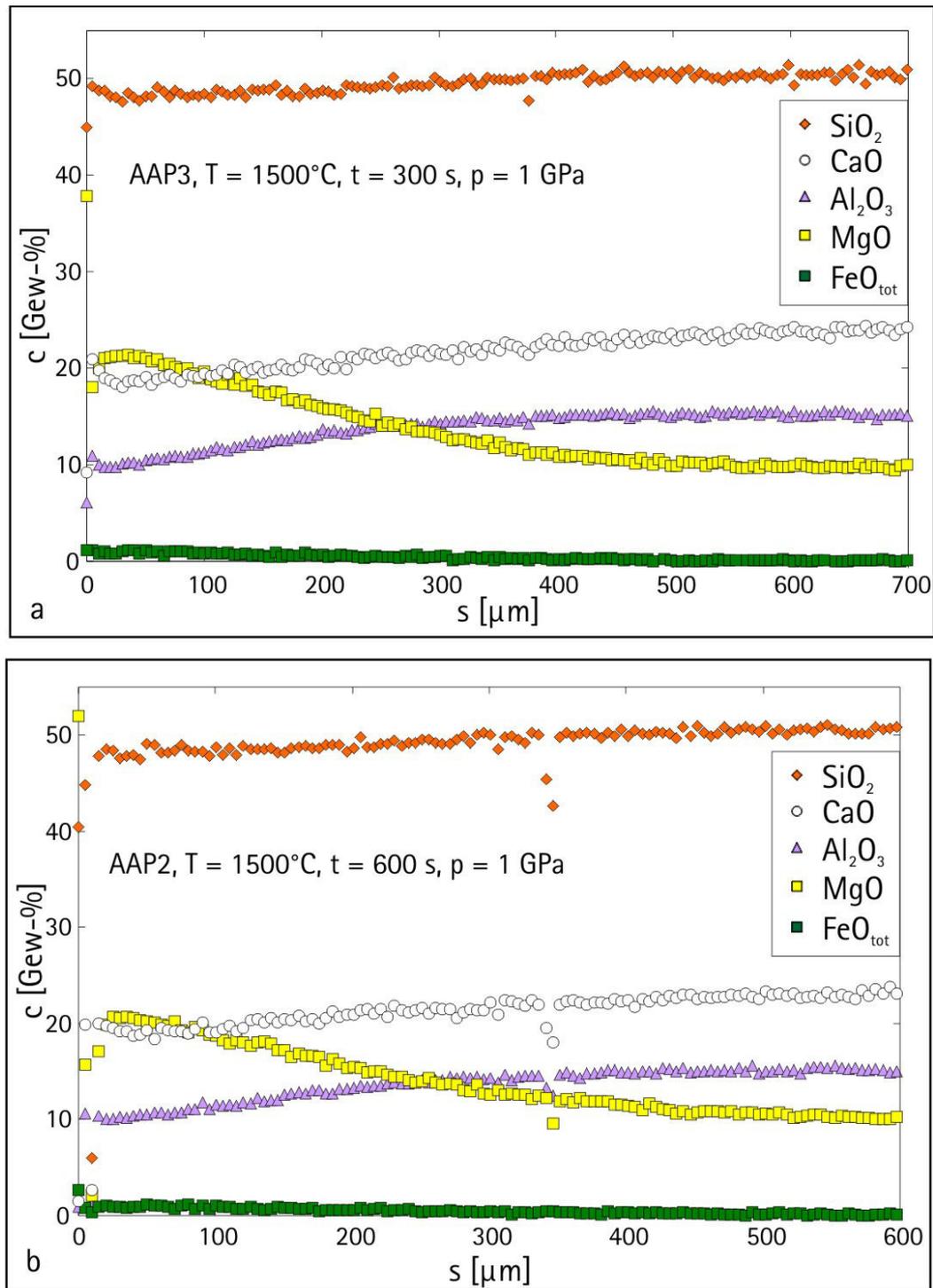


Abbildung B.2: a) Die für die Probe AAP3 (1500°C , 300 s , 1 GPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts. b) Die für die Probe AAP2 (1500°C , 600 s , 1 GPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts.

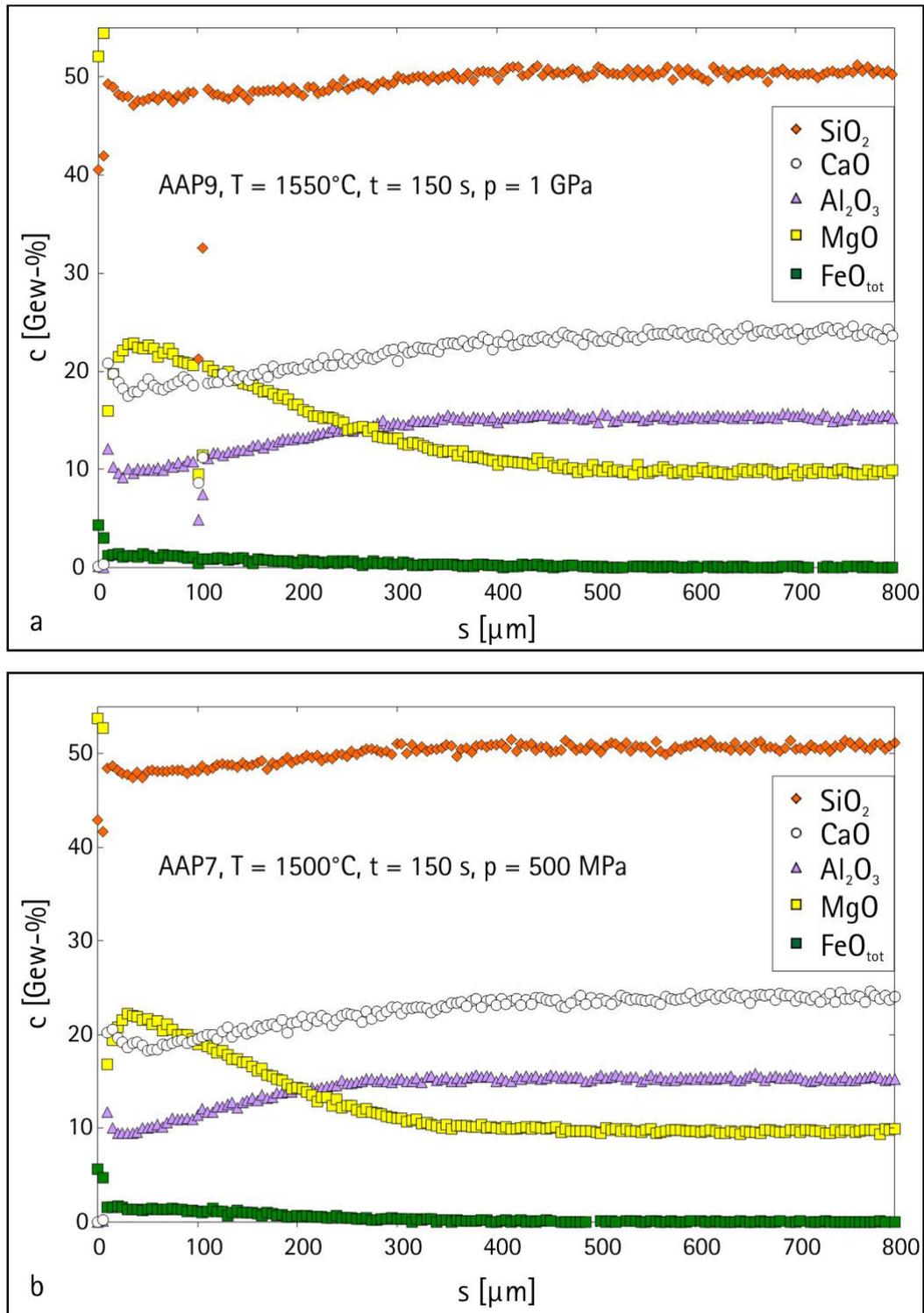


Abbildung B.3: a) Die für die Probe AAP9 (1550°C , 150 s, 1 GPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts. b) Die für die Probe AAP7 (1500°C , 150 s, 500 MPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts.

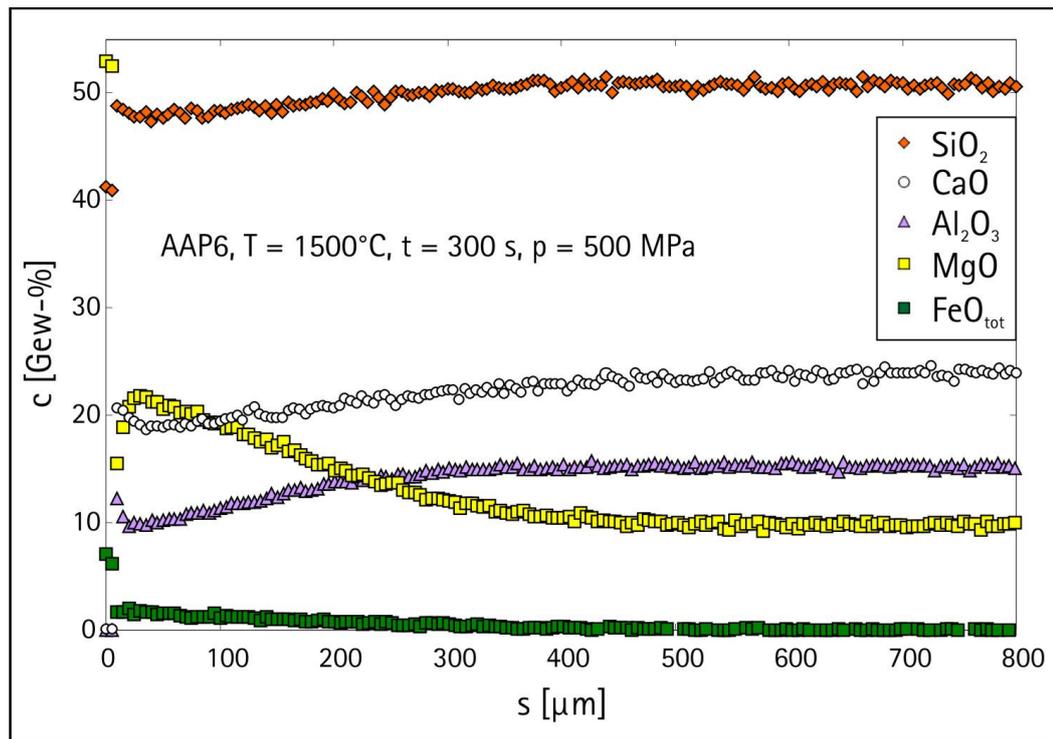


Abbildung B.4: Die für die Probe AAP6 (1500°C, 300 s, 500 MPa) gemessenen Konzentrationsprofile. Der Olivinkristall liegt links und die Haplobasalt-Schmelze rechts.

Tabelle B.1: Fitresultate der Versuche zur diffusiven Kristallauflösung von Olivin in Haplobasalt-Schmelze durchgeführt in einem Piston Zylinder.

Eingabewerte			Fitresultate					
Name	Komp.	L [μm]	a	b	c	c \pm	FSF	R^2
AAP8	<i>CaO</i>	50	24,078	-4,245	479,153	23,610	0,308	0,980
AAP4	<i>CaO</i>	27	24,018	-4,866	331,173	51,290	0,389	1,640
AAP3	<i>CaO</i>	61	24,200	-6,119	430,635	10,515	0,302	0,978
AAP2	<i>CaO</i>	53	23,924	-5,218	455,459	11,808	0,303	0,977
AAP9	<i>CaO</i>	63	24,059	-6,715	356,434	7,355	0,308	0,983
AAP7	<i>CaO</i>	38	24,055	-6,395	291,741	6,192	0,257	0,988
AAP6	<i>CaO</i>	56	24,016	-5,809	380,432	8,909	0,278	0,990
Name	Komp.	L [μm]	a	b	c	c \pm	FSF	R^2
AAP8	<i>Al₂O₃</i>	50	15,403	-4,654	261,047	5,588	0,191	0,988
AAP4	<i>Al₂O₃</i>	27	15,368	-5,545	159,878	3,450	0,198	0,985
AAP3	<i>Al₂O₃</i>	61	15,383	-5,965	250,945	4,024	0,191	0,987
AAP2	<i>Al₂O₃</i>	53	15,399	-5,794	262,075	4,380	0,198	0,986
AAP9	<i>Al₂O₃</i>	63	15,407	-6,694	220,594	3,358	0,190	0,989
AAP7	<i>Al₂O₃</i>	38	15,390	-6,867	169,050	2,858	0,189	0,990
AAP6	<i>Al₂O₃</i>	56	15,368	-6,416	212,821	3,311	0,182	0,993
Name	Komp.	L [μm]	a	b	c	c \pm	FSF	R^2
AAP8	<i>MgO</i>	50	9,757	9,633	343,904	3,768	0,195	0,998
AAP4	<i>MgO</i>	27	9,663	12,366	218,131	6,589	0,700	0,947
AAP3	<i>MgO</i>	61	9,753	13,480	330,272	2,758	0,228	0,997
AAP2	<i>MgO</i>	53	9,812	12,393	349,996	2,949	0,226	0,997
AAP9	<i>MgO</i>	63	9,743	15,262	299,316	2,343	0,248	0,997
AAP7	<i>MgO</i>	38	21,859	-2,854	237,240	1,936	0,222	0,998
AAP6	<i>MgO</i>	56	9,791	13,822	276,417	2,301	0,223	0,998
Name	Komp.	L [μm]	a	b	c	c \pm	FSF	R^2
AAP8	<i>FeO_{tot}</i>	50	-0,061	1,420	406,086	20,025	0,112	0,973
AAP4	<i>FeO_{tot}</i>	27	-0,005	1,100	296,590	7,957	0,045	0,979
AAP3	<i>FeO_{tot}</i>	61	-0,029	1,162	427,328	14,753	0,071	0,962
AAP2	<i>FeO_{tot}</i>	53	-0,020	1,103	472,862	17,099	0,069	0,970
AAP9	<i>FeO_{tot}</i>	63	-0,012	1,365	323,182	8,380	0,067	0,975
AAP7	<i>FeO_{tot}</i>	38	-0,015	1,710	270,810	6,420	0,075	0,983
AAP6	<i>FeO_{tot}</i>	56	-0,019	1,806	332,860	7,379	0,076	0,991

L = Rückgang der Grenzfläche zwischen Kristall und Schmelze

FSF = Fit Standard Fehler

Fit-Gleichung: $y = a + b \cdot \left(\frac{1 - \text{erf}(x-L/c)}{1 - \text{erf}(-L/c)} \right)$, $c = \sqrt{4 \times D \times t}$

Tabelle B.2: Fitresultate der Versuche zur diffusiven Kristallauflösung von Olivin in Haplobasalt-Schmelze durchgeführt in einer IHPV.

Eingabewerte		Fitresultate					
Name	Komp.	a	b	c	c ±	FSF	R ²
IH0WT-5 P1	CaO	20,150	2,116	-1384,656	236,326	0,256	0,727
IH0WT-5 P2	CaO	20,253	2,113	-1684,491	380,382	0,298	0,635
IH0WT-6 P1	CaO	18,704	2,655	-1359,800	262,107	0,320	0,691
IH0WT-6 P2	CaO	17,872	3,534	-2075,789	424,025	0,205	0,982
IH0WT-7 P1	CaO	17,601	3,457	-1475,083	193,745	0,280	0,793
IH0WT-7 P2	CaO	17,460	3,618	-1683,845	209,878	0,189	0,952
IH0WT-8 P1	CaO	13,806	5,095	-760,131	56,419	0,328	0,988
IH0WT-8 P2	CaO	13,351	5,679	-1028,734	84,107	0,442	0,927
IH0WT-9 P1	CaO	24,430	-3,944	1133,176	141,381	0,307	0,980
IH0WT-9 P2	CaO	16,558	3,962	-1111,765	117,689	0,279	0,846
IH0WT-9 P3	CaO	17,240	3,581	-1107,929	117,617	0,261	0,991
IH0WT-11 P1	CaO	15,337	4,410	-633,832	33,995	0,328	0,923
IH0WT-11 P2	CaO	15,545	4,322	-706,680	35,157	0,309	0,929
Name	Komp.	a	b	c	c ±	FSF	R ²
IH0WT-5 P1	Al ₂ O ₃	9,351	3,070	-452,095	22,510	0,193	0,954
IH0WT-5 P2	Al ₂ O ₃	9,332	3,058	-448,499	22,221	0,193	0,954
IH0WT-6 P1	Al ₂ O ₃	7,951	3,693	-649,844	36,977	0,203	0,962
IH0WT-6 P2	Al ₂ O ₃	7,533	4,063	-652,246	10,512	0,101	0,995
IH0WT-7 P1	Al ₂ O ₃	6,727	4,321	-683,603	33,220	0,191	0,975
IH0WT-7 P2	Al ₂ O ₃	7,297	4,180	-636,059	9,175	0,094	0,994
IH0WT-8 P1	Al ₂ O ₃	4,929	5,469	-714,619	28,335	0,211	0,991
IH0WT-8 P2	Al ₂ O ₃	2,239	6,689	-594,806	19,579	0,310	0,971
IH0WT-9 P1	Al ₂ O ₃	6,018	4,732	-807,796	39,431	0,165	0,988
IH0WT-9 P2	Al ₂ O ₃	6,180	4,695	-636,899	27,418	0,141	0,985
IH0WT-9 P3	Al ₂ O ₃	6,021	4,735	-575,717	28,330	0,177	0,993
IH0WT-11 P1	Al ₂ O ₃	5,275	5,155	-392,836	11,999	0,211	0,969
IH0WT-11 P2	Al ₂ O ₃	4,934	5,289	-386,063	12,679	0,231	0,965
Name	Komp.	a	b	c	c ±	FSF	R ²
IH0WT-5 P1	MgO	21,185	-5,904	-650,338	24,291	0,186	0,985
IH0WT-5 P2	MgO	21,103	-5,883	-656,362	24,595	0,188	0,985
IH0WT-6 P1	MgO	24,558	-7,694	-1033,017	34,853	0,186	0,988
IH0WT-6 P2	MgO	25,349	-7,877	-904,894	9,505	0,104	0,999
IH0WT-7 P1	MgO	26,792	-8,936	-1012,525	38,644	0,255	0,984
IH0WT-7 P2	MgO	26,452	-8,387	-850,933	9,798	0,128	0,997
IH0WT-8 P1	MgO	34,572	-13,106	-795,430	22,098	0,314	0,997
IH0WT-8 P2	MgO	36,880	-13,342	-723,092	20,254	0,488	0,985
IH0WT-9 P1	MgO	9,241	9,955	985,775	31,770	0,217	0,997
IH0WT-9 P2	MgO	9,268	9,334	838,153	25,386	0,197	0,989
IH0WT-9 P3	MgO	27,719	-9,193	-754,611	24,039	0,202	0,999
IH0WT-11 P1	MgO	30,823	-10,781	-515,489	8,277	0,234	0,992
IH0WT-11 P2	MgO	30,958	-10,766	-523,036	7,929	0,222	0,993

FSF = Fit Standard Fehler

Fit-Gleichung: $y = a + b \cdot (1 - \operatorname{erf}((x/c)), c = \sqrt{4 \times D \times t}$

Tabelle B.3: Fortsetzung: Fitresultate der Versuche zur diffusiven Kristallauflösung von Olivin in Haplobasalt-Schmelze durchgeführt in einer IHPV.

Eingabewerte		Fitresultate				
Name	Komp.	a	b	$b \pm$	FSF	R^2
IH0WT-11 P1	FeO_{tot}	1,171	487,964	22,423	0,074	0,941
IH0WT-11 P2	FeO_{tot}	1,116	514,772	22,147	0,069	0,949

FSF = Fit Standard Fehler

Fit-Gleichung: $y = a \cdot (1 - erf((x/b)), b = \sqrt{4 \times D \times t}$

B.2 Magnetitauflösung in NCS-Schmelze

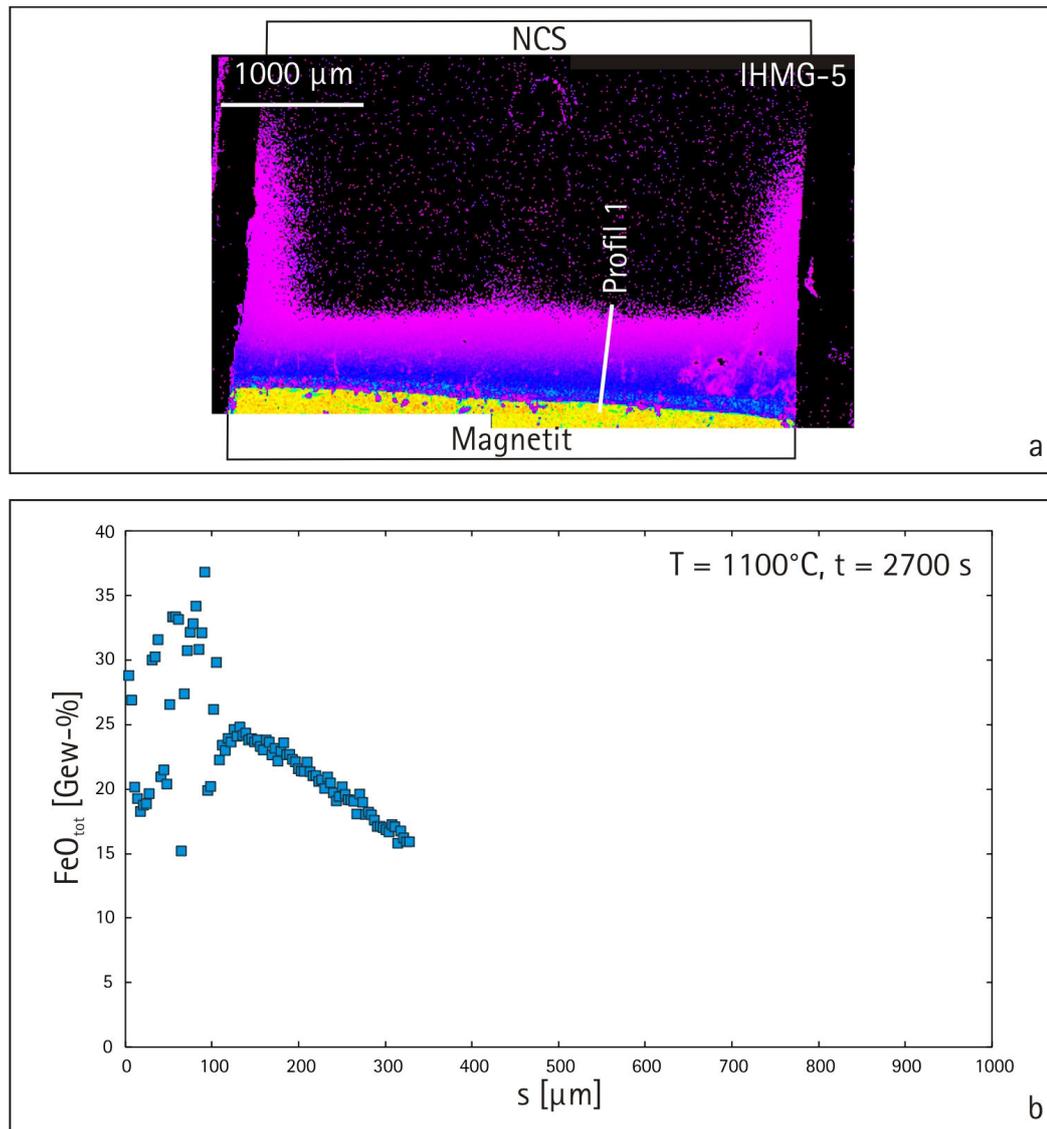


Abbildung B.5: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der zylindrischen Probe IHMG-5 nach erfolgtem Experiment. Der Magnetitkristall ist gelb gefärbt (hohe FeO-Konzentration) und die NCS-Schmelze ist schwarz (eisenfrei). Die Diffusionsschicht wölbt sich an den Kapselrändern und in der Kapselmitte nach oben. b) Das mit der EMPA gemessene Konzentrationsprofil.

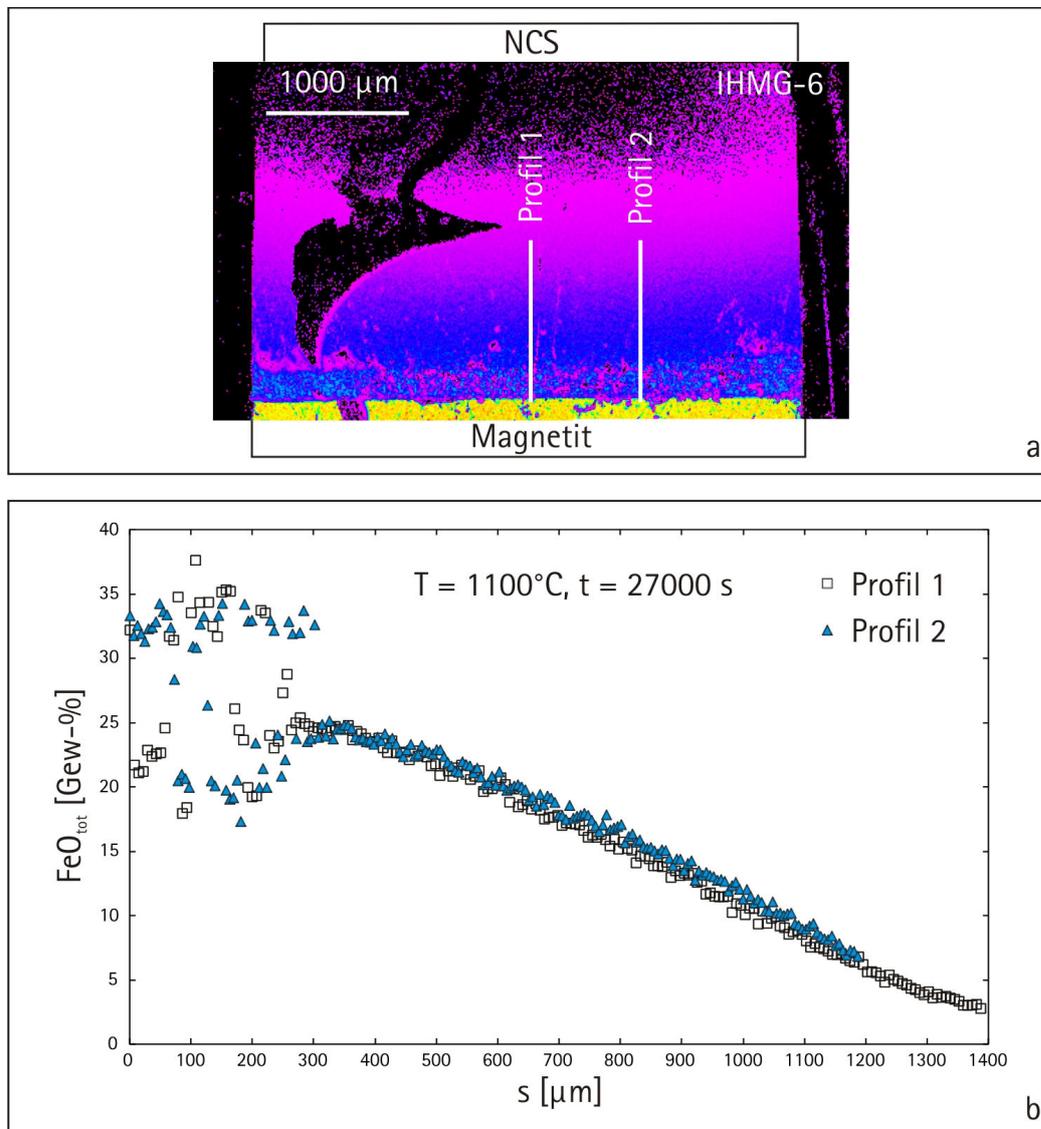


Abbildung B.6: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der zylindrischen Probe IHMG-6 nach erfolgten Experiment. Der Magnetitkristall ist gelb gefärbt (hohe FeO-Konzentration) und die NCS-Schmelze ist schwarz (eisenfrei). Die breite Diffusionschicht sowie im Kontaktbereich zwischen Kristall und Schmelze gebildete Kristalle sind zu erkennen. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile.

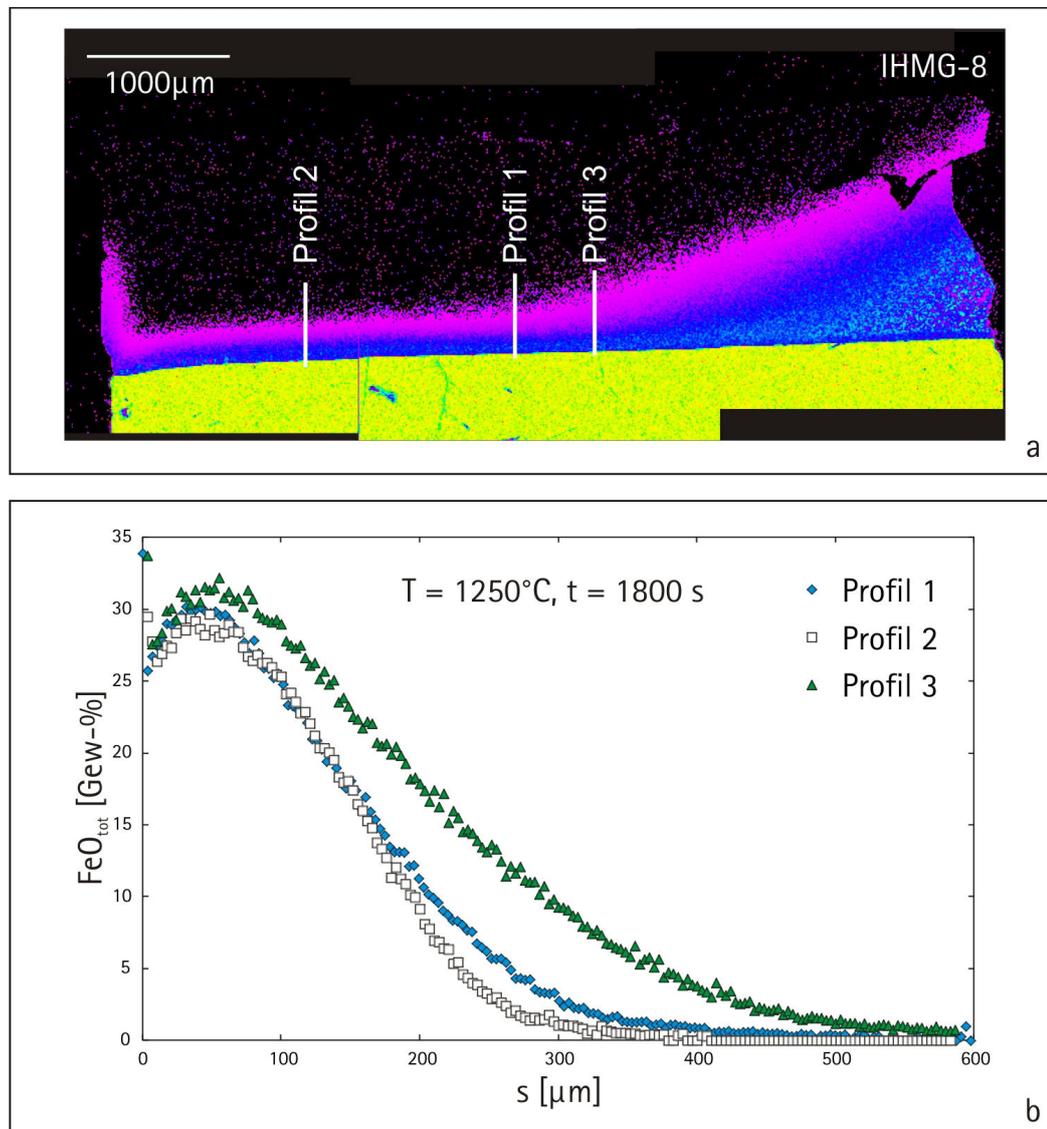


Abbildung B.7: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der plattigen Probe IHMG-8 nach erfolgtem Experiment. Der Magnetitkristall ist gelb gefärbt (hohe FeO-Konzentration) und die NCS-Schmelze ist schwarz (eisenfrei). Es sind ungleichmäßig ausgeprägte Aufwölbungen der Diffusionschicht an den Kapselrändern sowie an der rechten Seite eine Kristallbildung im Kontakt zwischen Kristall und Schmelze zu erkennen. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile.

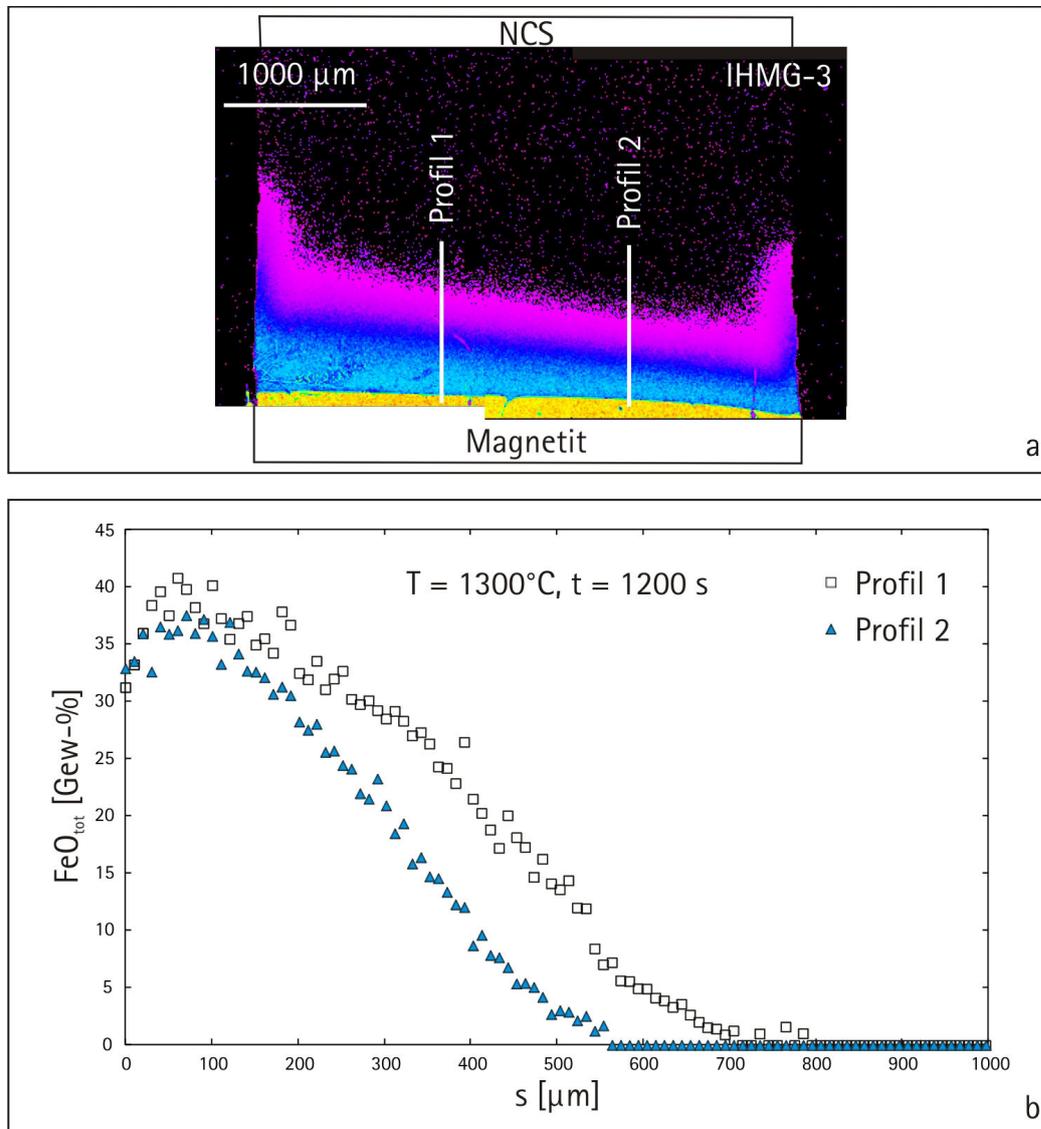


Abbildung B.8: a) Skizze der Lage der gemessenen Konzentrationsprofile und EMPA-Elementkartierung für FeO_{tot} der zylindrischen Probe IHMG-3 nach erfolgten Experiment. Der Magnetitkristall ist gelb gefärbt (hohe FeO-Konzentration) und die NCS-Schmelze ist schwarz (eisenfrei). Die schräge Diffusionschicht wölbt sich an den Kapselrändern noch oben. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile.

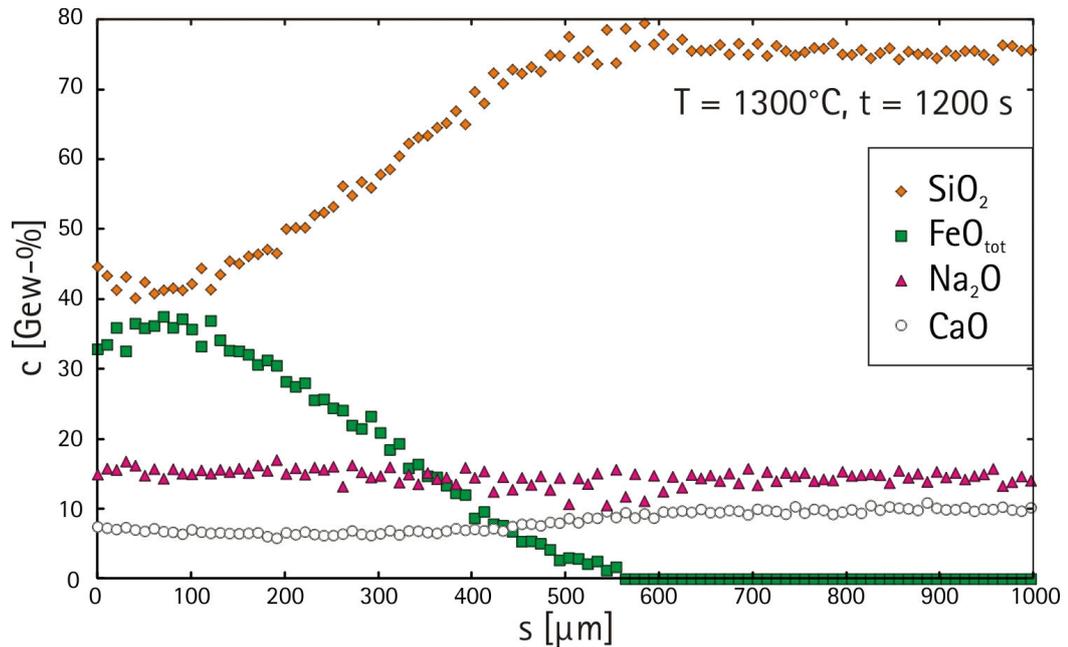


Abbildung B.9: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für SiO_2 , FeO_{tot} , Na_2O und CaO für das Profil 2 der Probe IHMG-3.

Tabelle B.4: Fitdaten und -fehler für die Versuche zur diffusiven Kristallauflösung von Magnetit in NCS-Schmelze.

Eingabewerte		Fitresultate					
Name	α	a	b	c	$c \pm$	Fit Std Fehler	R^2
IHMG-5 P1	0,230	-0,229	29,287	696,700	89,764	3,035	0,881
IHMG-6 P2	0,230	-6,487	37,666	1724,634	242,371	2,946	0,840
IHMG-6 P1		-11,933	42,217	1896,784	224,111	2,360	0,928
IHMG-7 P1	0,237	-0,629	36,198	583,712	10,519	1,338	0,984
IHMG-7 P2		-0,753	38,577	591,913	10,041	1,287	0,987
IHMG-8 P2	0,245	-0,222	50,260	181,870	1,597	0,589	0,997
IHMG-3 P2	0,377	-0,451	47,465	373,579	5,503	1,378	0,988

Fit-Gleichung: $y = a + b \cdot \left(\frac{1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x/c - \alpha}{1 - \operatorname{erf}(-\alpha)}\right)}{1 - \operatorname{erf}(-\alpha)} \right)$, $c = \sqrt{4 \times D \times t}$

B.3 Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze

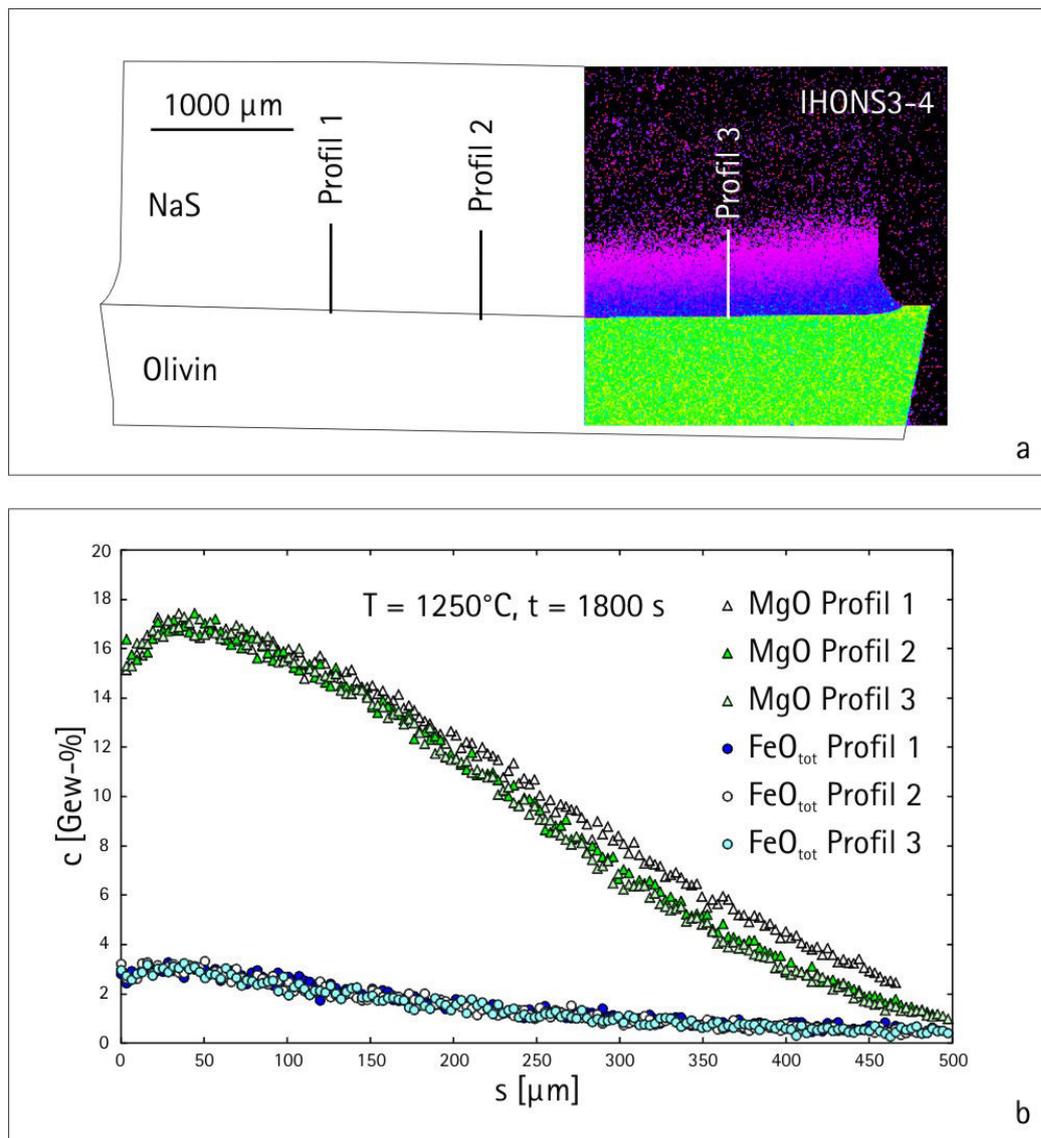


Abbildung B.10: a) Elementkartierung für MgO der plattigen Probe IHONS3-4 nach erfolgten Experiment. Der Olivinkristall ist gelb gefärbt (hohe MgO -Konzentration) und die NaS-Schmelze ist schwarz (Mg -frei). Die Lage der gemessenen Konzentrationsprofile ist eingetragen. Es sind leichte Aufwölbungen der Diffusionschicht an den Kapselrändern zu erkennen. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für FeO_{tot} und MgO .

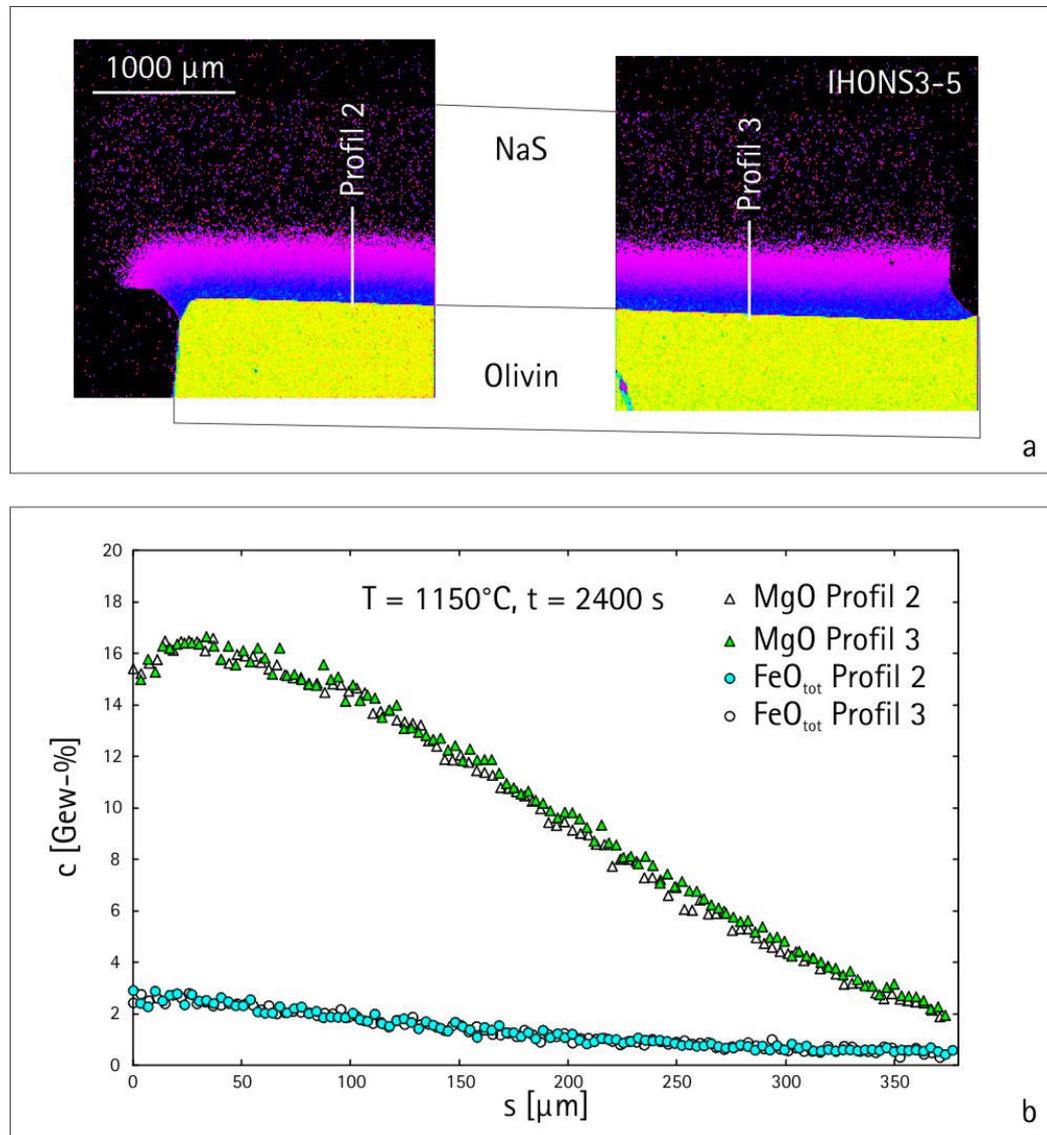


Abbildung B.11: a) Elementkartierung für MgO der plattigen Probe IHONS3-5 nach erfolgten Experiment. Der Olivinkristall ist gelb gefärbt (hohe MgO -Konzentration) und die NaS-Schmelze ist schwarz (Mg -frei). Die Lage der gemessenen Konzentrationsprofile ist eingetragen. Es sind leichte Aufwölbungen der Diffusionschicht an den Kapselrändern zu erkennen. b) Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für FeO_{tot} und MgO .

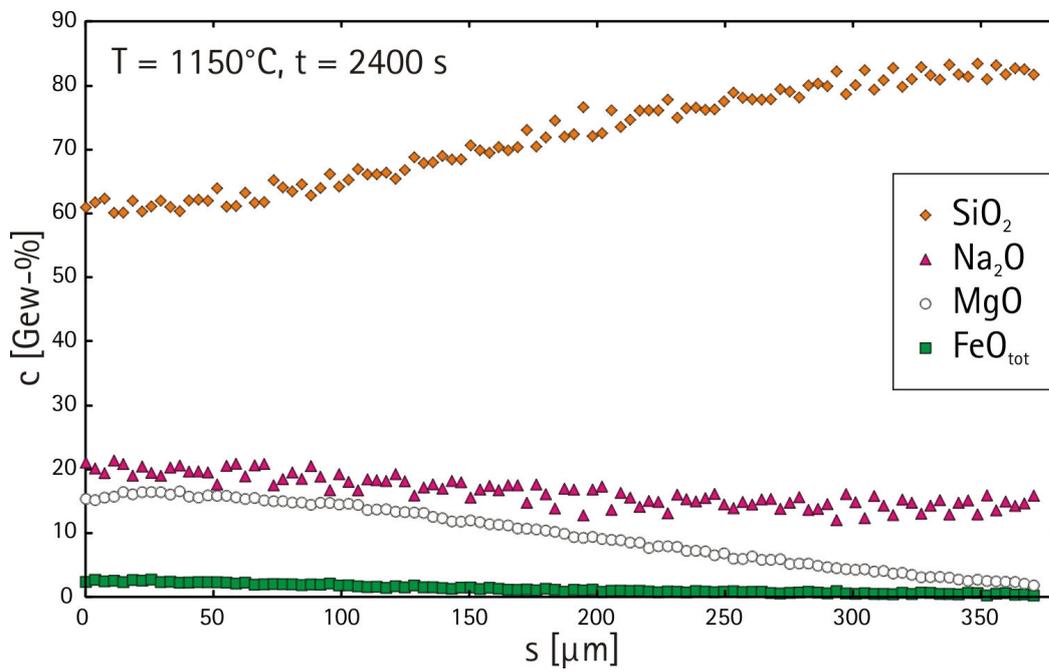


Abbildung B.12: Die mit der EMPA gemessenen Konzentrationsprofile für SiO_2 , Na_2O , MgO und FeO_{tot} für das Profil 2 der Probe IHONS3-5.

Tabelle B.5: Fitresultate für die Versuche zur diffusiven Kristallauflösung von Magnetit und Olivin in NaS-Schmelze.

Eingabewerte		Fitresultate						
Name	α	Fit	a	b	c	c \pm	Fit Std Fehler	R^2
IHMNS3-8 P2	0,230	2	-0,423	43,151	236,983	2,179	0,532	0,998
IHMNS3-8 P3		2	-0,701	44,704	243,539	2,522	0,582	0,998
IHONS3-5 P3 MgO	0,198	2	-2,254	21,402	371,036	11,910	0,533	0,992
IHONS3-5 P3 FeO		1		2,760	358,599	5,865	0,133	0,965
IHONS3-4 P1 MgO	0,212	2	-3,969	23,364	517,086	21,507	0,580	0,991
IHONS3-4 P1 FeO		1		3,287	436,236	6,739	0,157	0,964
IHONS3-3 P1 MgO	0,242	2	-0,118	22,667	272,199	1,997	0,418	0,996
IHONS3-3 P1 FeO		1		3,715	311,846	5,873	0,129	0,984
IHONS3-3 P2 MgO		2	-0,020	22,491	270,133	0,968	0,310	0,997
IHONS3-3 P2 FeO		1		3,608	333,992	5,125	0,105	0,986

Fit 1 = Fit-Gleichung: $y = b \times (1 - \operatorname{erfc}(x/c))$ Fit 2 = Fit-Gleichung: $y = a + b \times (1 - \operatorname{erf}((x/c) - \alpha)) / (1 - \operatorname{erf}(-\alpha))$

Anhang C

Konvektive Kristallauflösung

Hier werden die vollständigen Ergebnisse der Auswertung der Versuche zur konvektiven Kristallauflösung dargestellt.

Tabelle C.1: Reynoldszahlen (Re) für alle Experimente zur konvektiven Kristallauflösung jeweils für die Bedingungen beim Start und am Ende der Experimente. Zusätzlich sind noch die Werte unter Berücksichtigung der Faxenkorrektur (C_F) angegeben.

Name	Re Start	Re Ende	Re Start C_F	Re Ende C_F
NCS-1atm-T4	8,23E-05	6,73E-05	7,16E-05	5,86E-05
NCS-1atm-T8	3,32E-05	1,77E-05	1,59E-05	8,51E-06
NCS-1atm-T1	1,13E-05	9,44E-06	9,60E-06	8,02E-06
NCS-1atm-T7	8,67E-05	8,45E-05	3,12E-05	3,04E-05
NCS-1atm-T2	1,18E-05	1,15E-05	6,60E-06	6,42E-06
NCS-1atm-T3	2,44E-06	2,21E-06	1,88E-06	1,70E-06
NCS-1atm-T5	1,54E-06	1,50E-06	1,03E-06	1,01E-06
NCS-1atm-T6	1,41E-07	1,40E-07	1,09E-07	1,08E-07
NS3-1atm-A6	6,85E-06	3,84E-06	5,27E-06	3,11E-06
NS3-1atm-B4	1,39E-04	1,32E-04	1,11E-05	1,09E-05
NS3-1atm-A2	3,05E-06	2,22E-06	2,56E-06	1,90E-06
NS3-1atm-A1	3,40E-06	2,96E-06	2,89E-06	2,53E-06
NS3-1atm-A5	1,06E-06	8,36E-07	9,16E-07	7,27E-07
NS3-1atm-B3	2,35E-06	2,19E-06	2,12E-07	2,05E-07
NS3-1atm-B1	4,67E-06	4,58E-06	2,66E-06	2,62E-06
NS3-1atm-B2	1,05E-06	9,73E-07	3,04E-07	2,85E-07
NS3-1atm-A3	1,04E-06	1,02E-06	7,31E-07	7,17E-07
NS3-1atm-A4	3,09E-07	2,97E-07	1,70E-07	1,64E-07

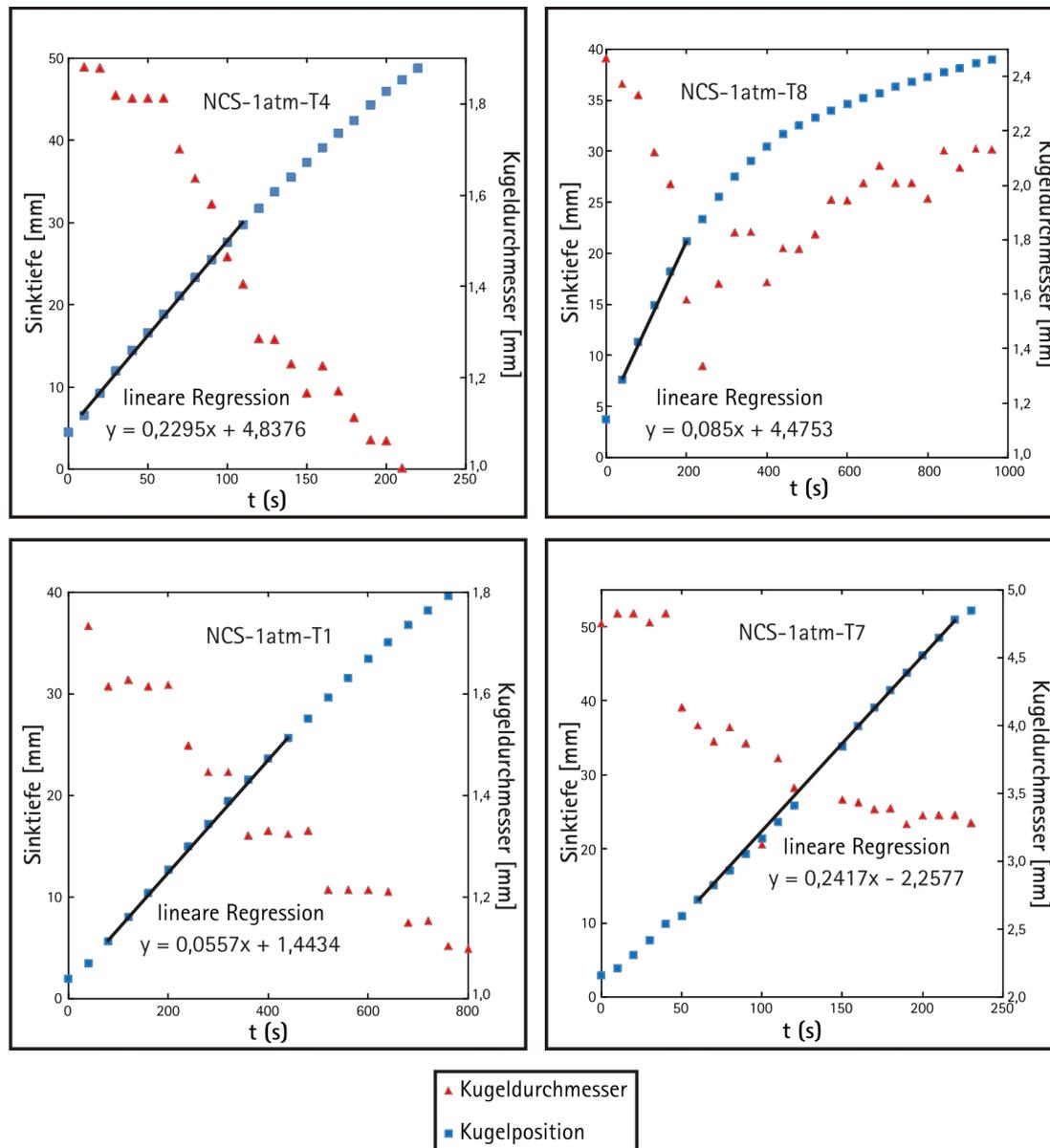


Abbildung C.1: Ergebnisse der Auswertung der *in situ* Fallversuche der konvektiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der Fallgeschwindigkeit u in mm/s.

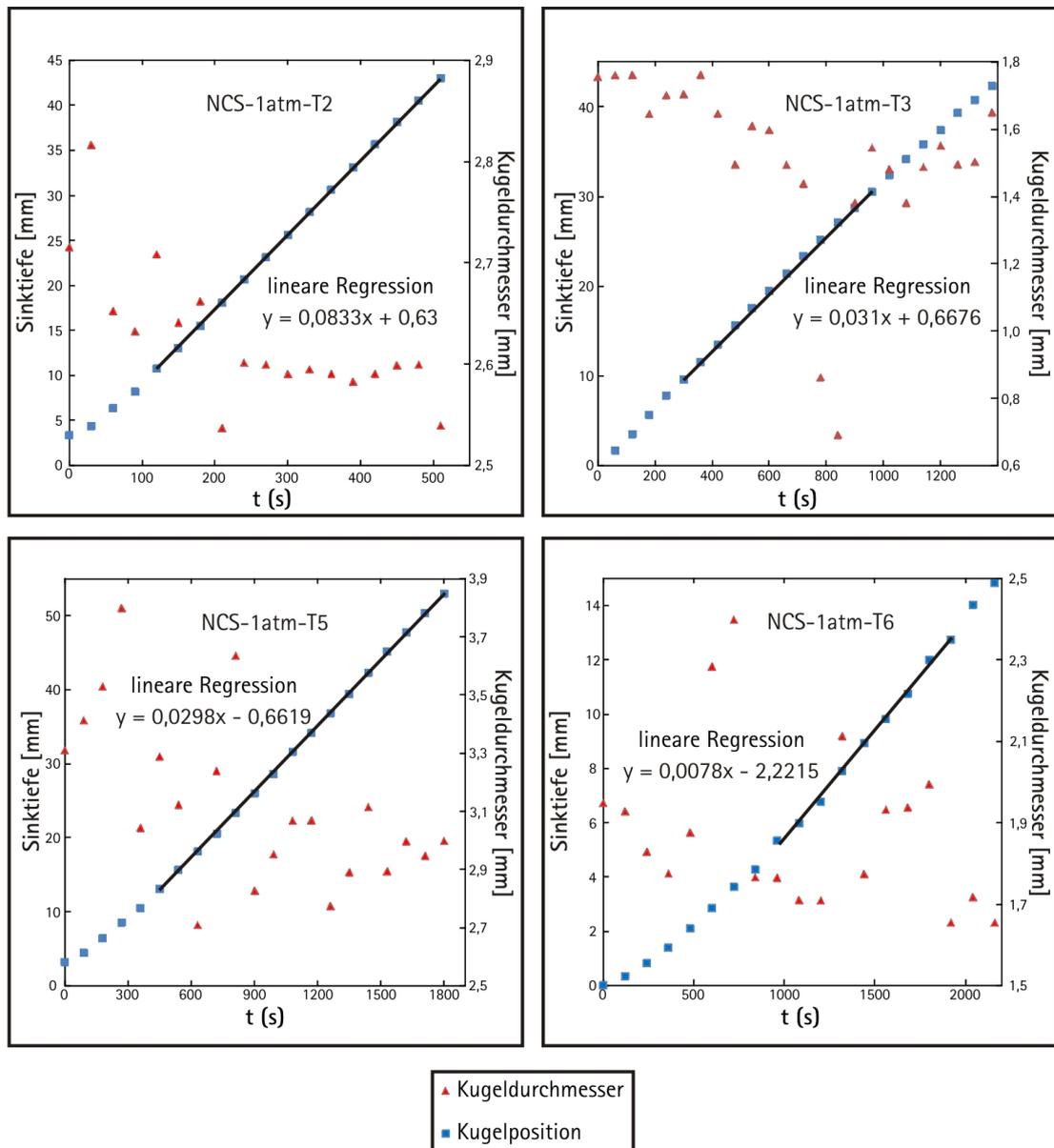


Abbildung C.2: Fortsetzung: Ergebnisse der Auswertung der *in situ* Fallversuche der konvektiven Magnetitauflösung in NCS-Schmelze. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der Fallgeschwindigkeit u_{in} mm/s.

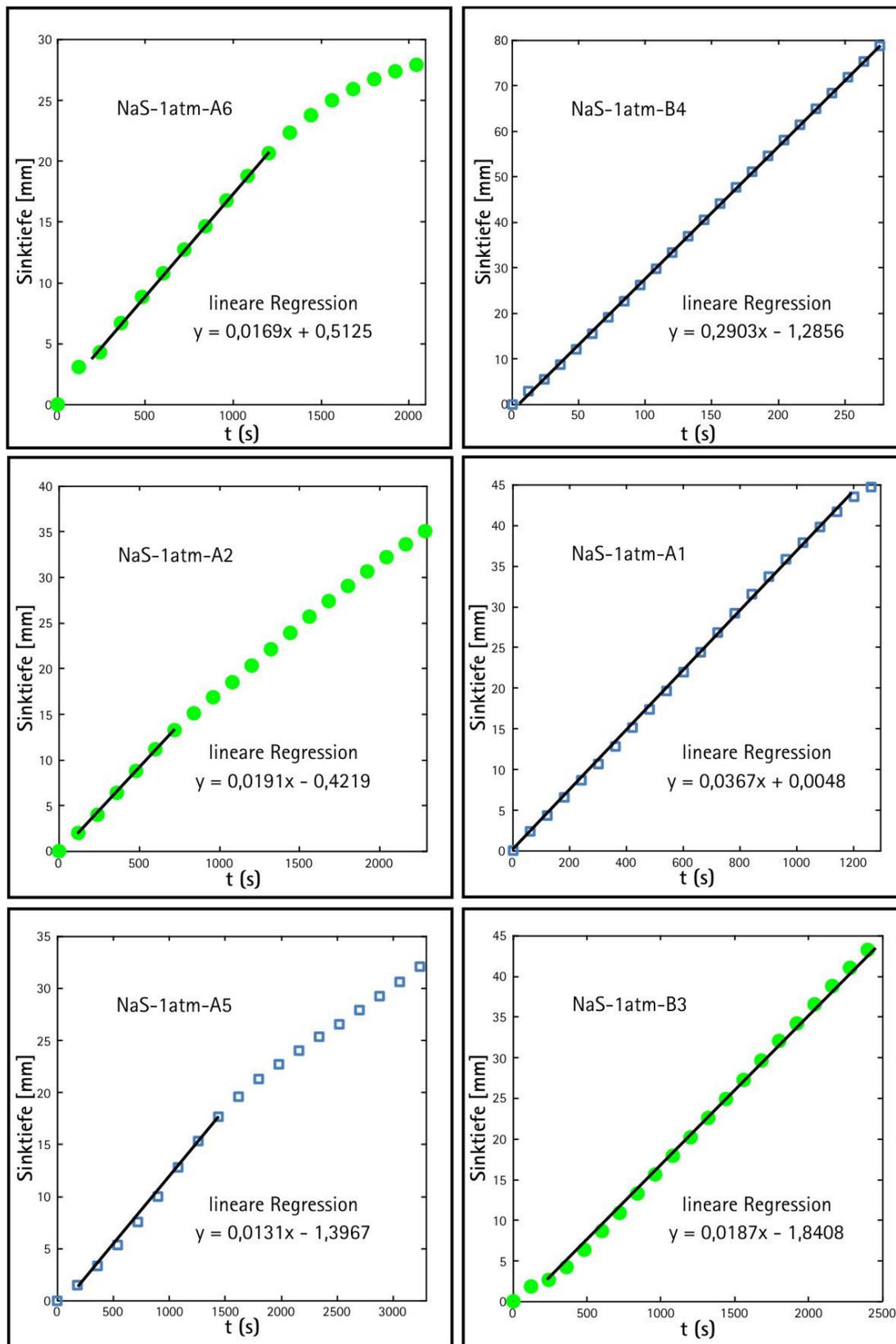


Abbildung C.3: Ergebnisse der Auswertung der *in situ* Fallversuche der konvektiven Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze. Die Steigung der Regressionsgeraden entspricht der Fallgeschwindigkeit u in mm/s. (ungefüllte Quadrate = Magnetit, gefüllte Kreise = Olivin)

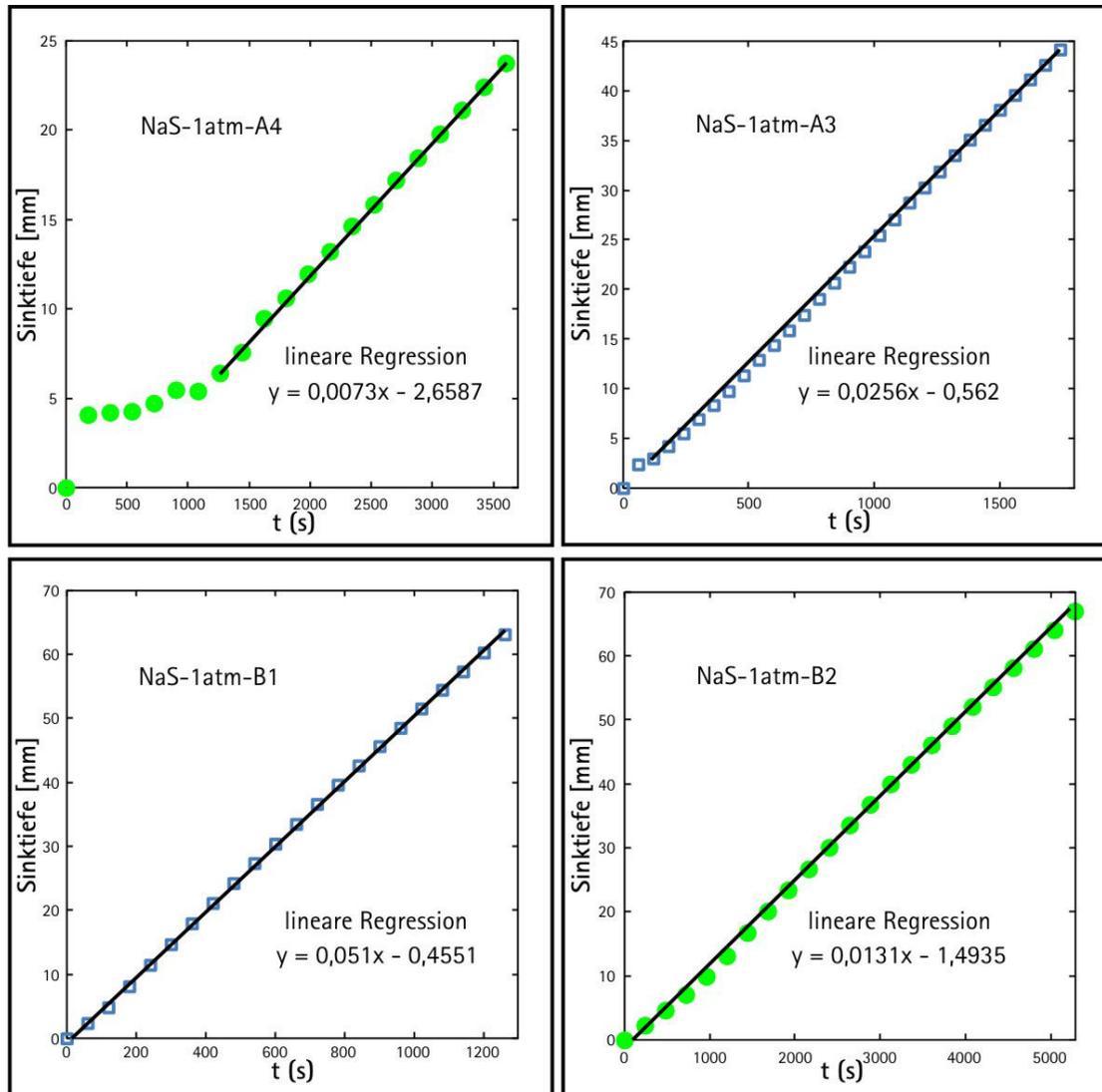


Abbildung C.4: Fortsetzung: Ergebnisse der Auswertung der *in situ* Fallversuche der konvektiven Magnetit- und Olivinauflösung in NaS-Schmelze. Die Steigung der Regressiongeraden entspricht der Fallgeschwindigkeit u in mm/s. (ungefüllte Quadrate = Magnetit, gefüllte Kreise = Olivin)

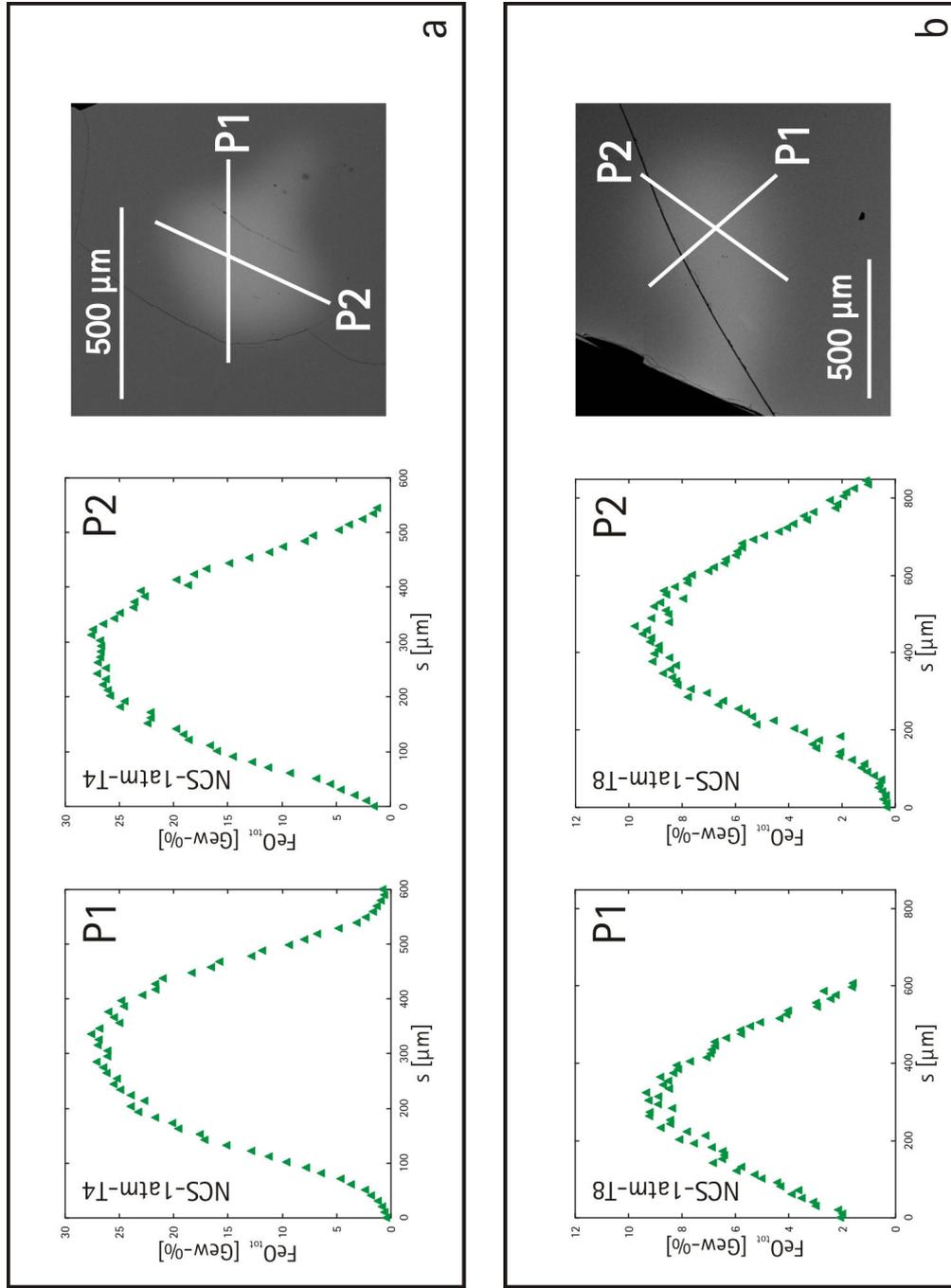


Abbildung C.5: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißse senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T4 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T8. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

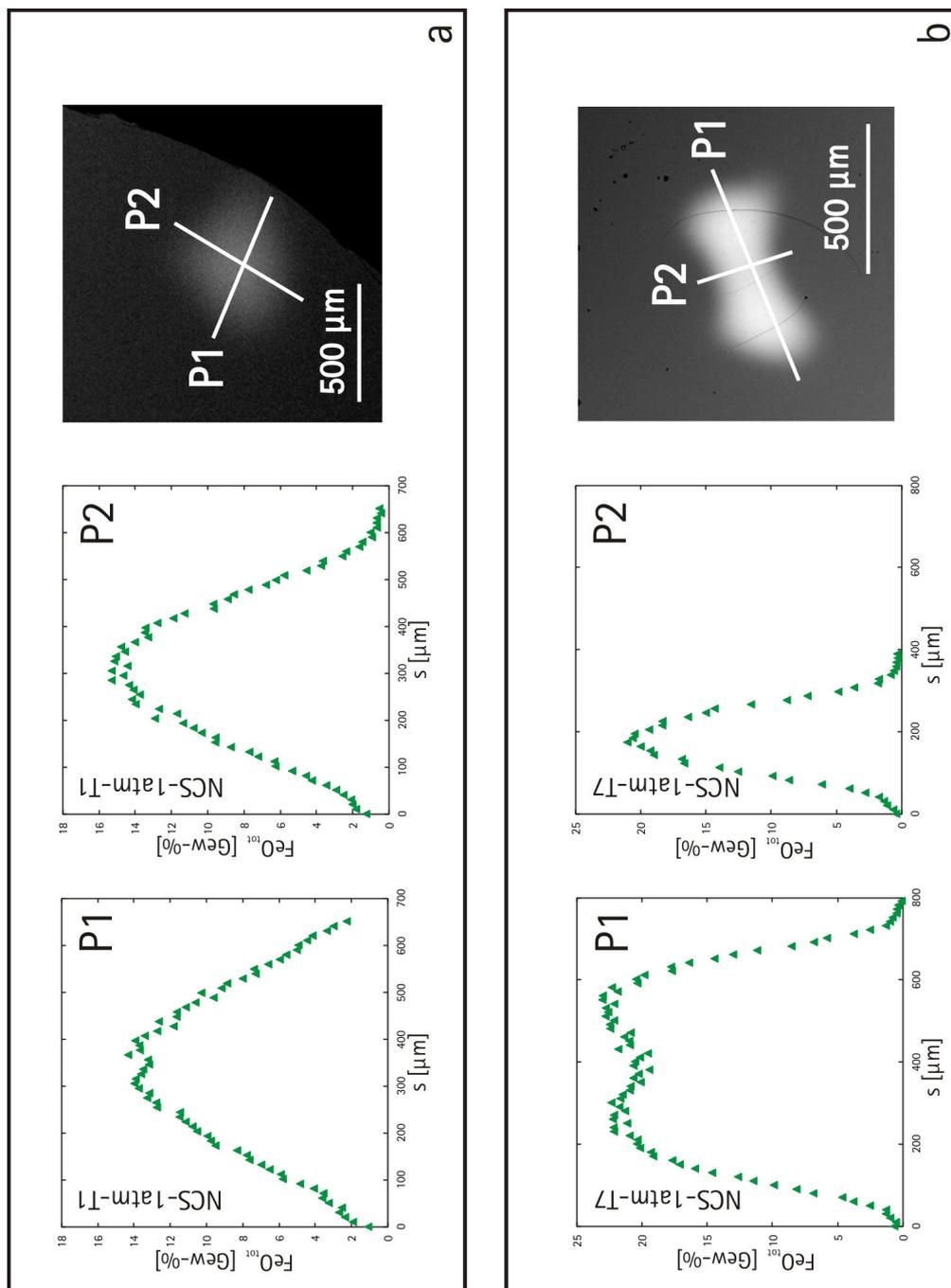


Abbildung C.6: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißse senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T1 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T7. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

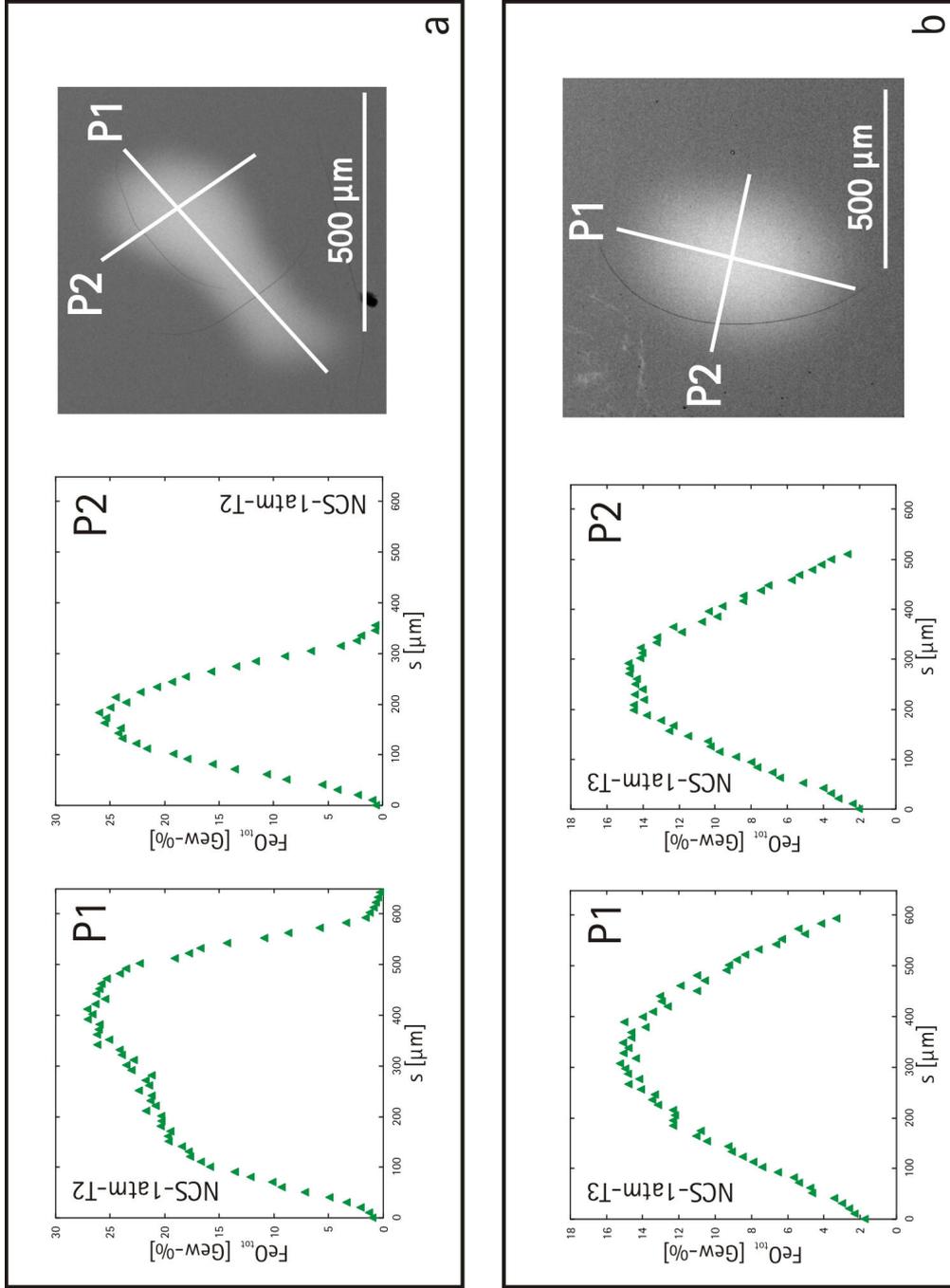


Abbildung C.7: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißnaht senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T2 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T3. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

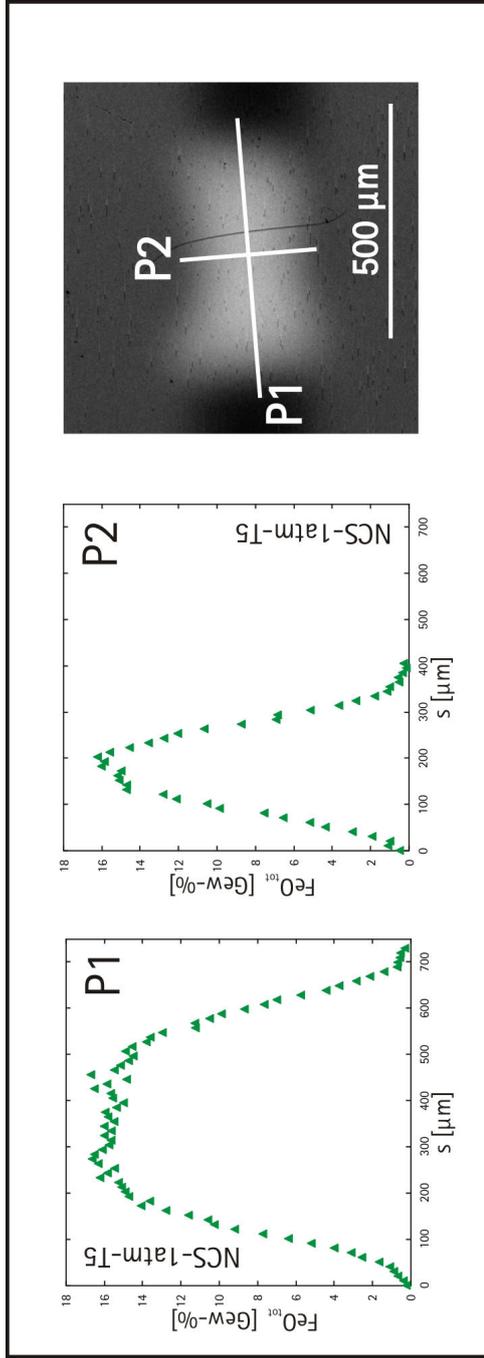


Abbildung C.8: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißnaht senkrecht zur Schweißnaht dargestellt. Hier sind die Profile P1 und P2 für den Versuch NCS-1atm-T5 und die Positionen der Profile auf den BSE Bildern ganz rechts angegeben.

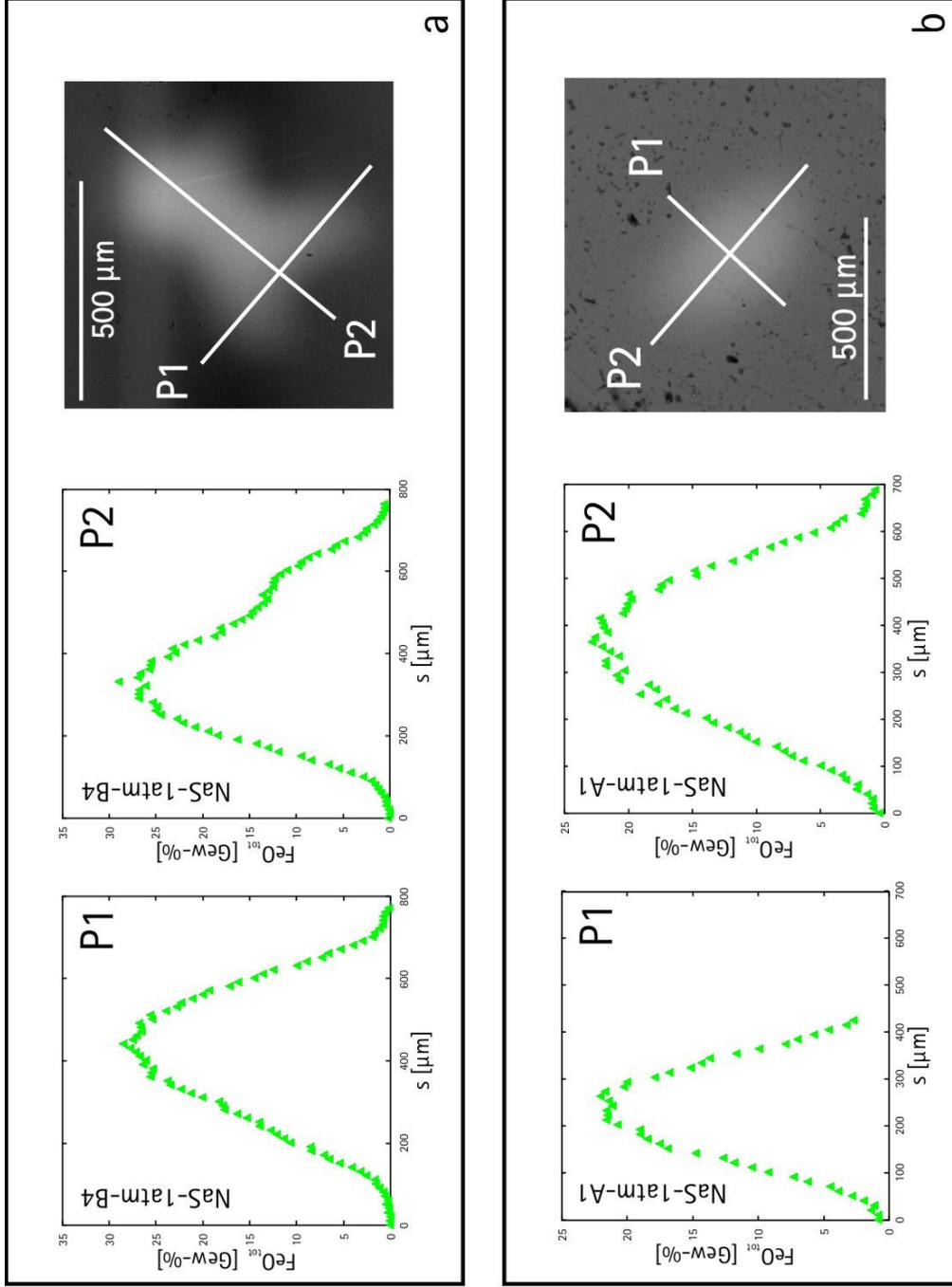


Abbildung C.9: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißse senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NS3-1atm-B4 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-A3. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

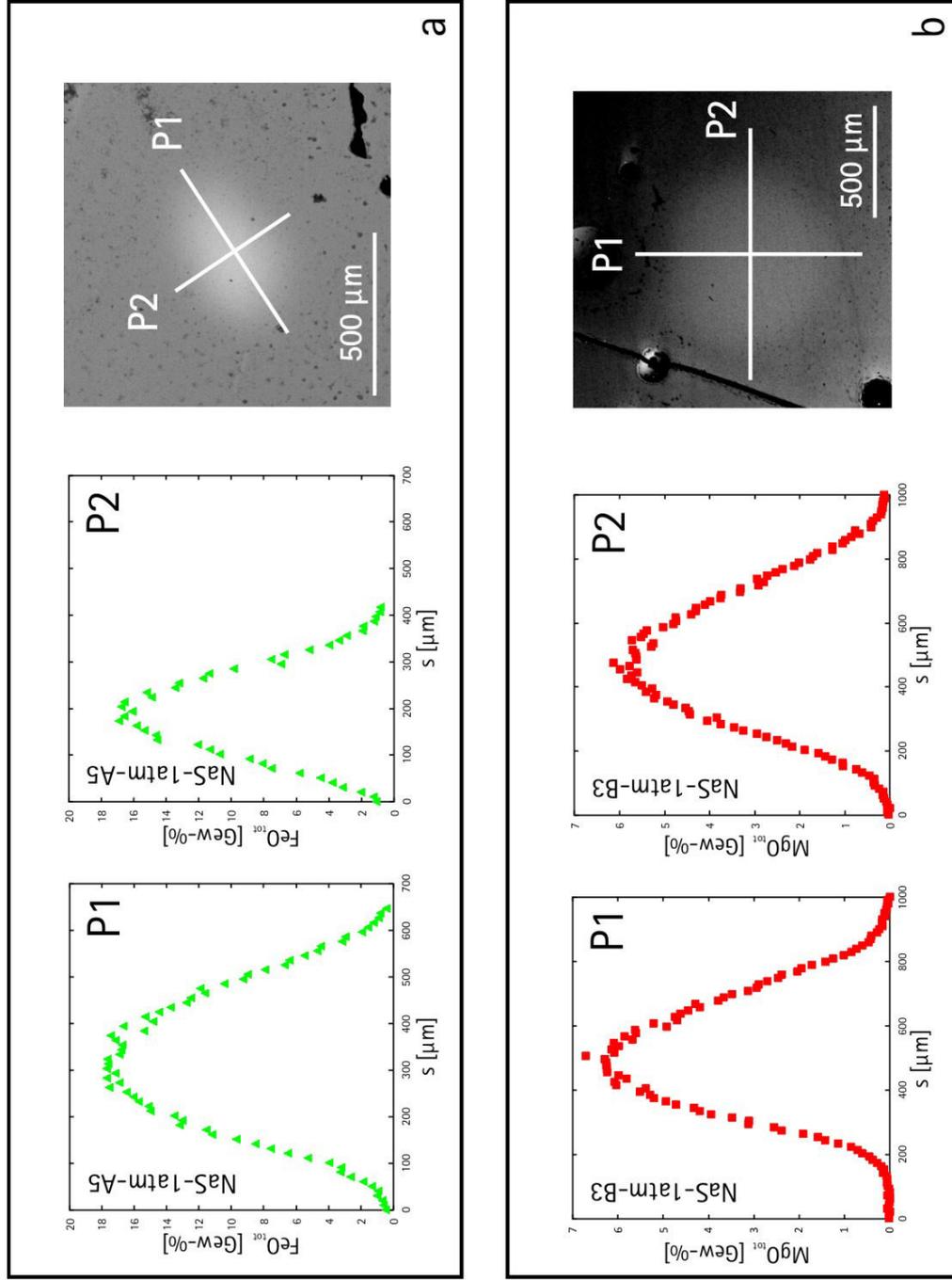


Abbildung C.10: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schwefel senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-A5 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-B3. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

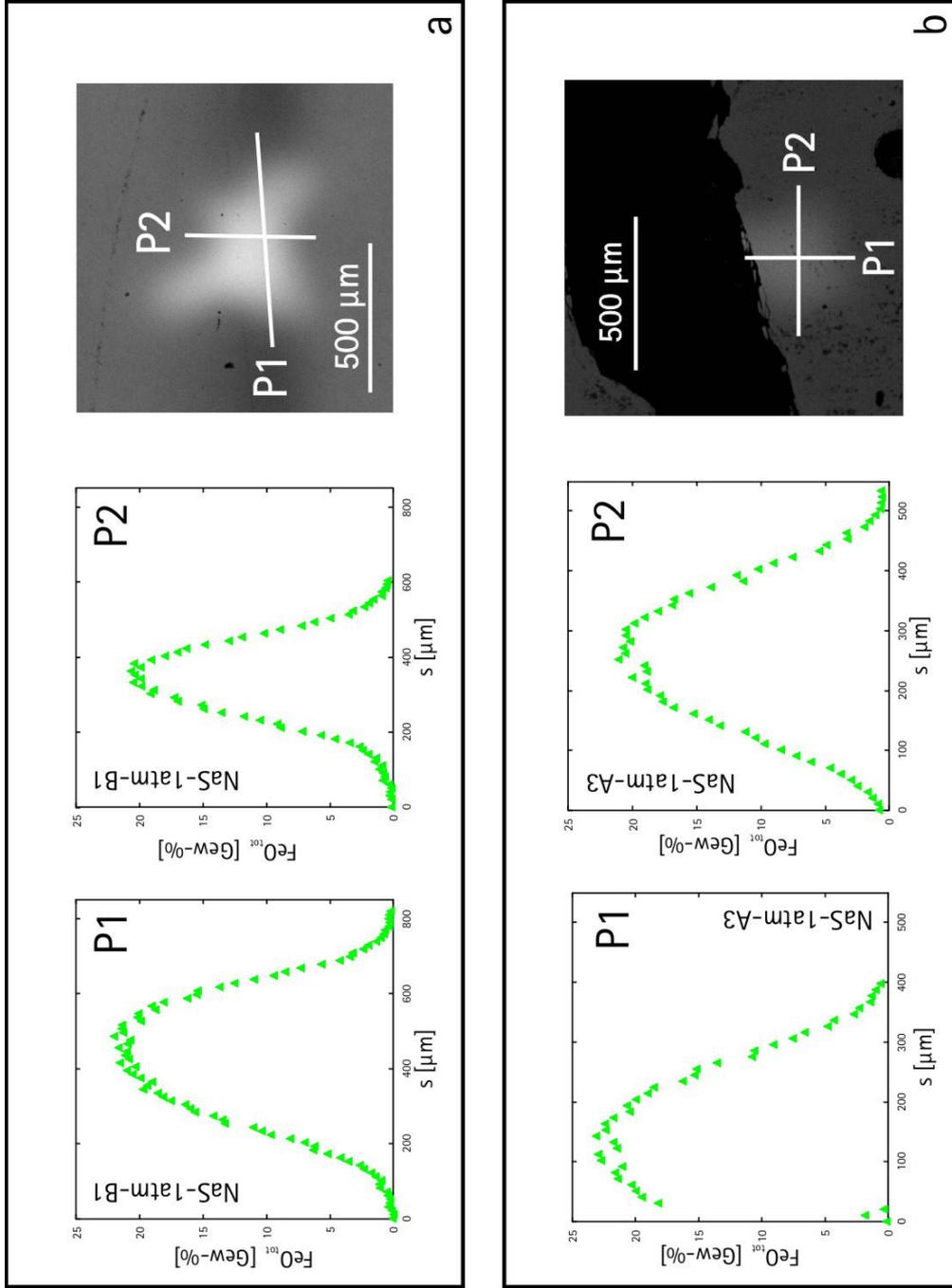


Abbildung C.11: Es sind die mit der EMPA gemessenen Profile über die Schweißnaht senkrecht zur Sinkrichtung des Kristalls dargestellt. a) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-B1 und b) zeigt die Profile P1 und P2 für den Versuch NaS-1atm-A3. Die Positionen der Profile P1 und P2 sind auf den BSE Bildern ganz rechts zu erkennen.

Anhang D

Daten-CD

Auf der beigefügten Daten-CD sind die erstellten Filme der Versuche zur konvektiven Kristallauflösung zu finden.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Quetscher
Vorname	Annette geb. Weiß
Geburtsdatum	27.01.1982
Nationalität	Deutsch

Schulbildung

1988–1992	Grundschule <i>POS R. Kleinlein</i> in Suhl-Goldlauter
1992–1998	Realschule <i>Lauterschule</i> in Suhl, Abschluss: Mittlere Reife
1998–2001	Gymnasium <i>J.-G. Herder</i> in Suhl, Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulausbildung

10/2001–12/2006	TU Clausthal, Studienrichtung Geologie, Vertiefungsrichtungen: <i>Analytische Geochemie</i> und <i>Geochemie - Petrologie</i> , Abschluss: Diplom-Geologin (Dipl.-Geol.)
10/2002–09/2005	TU Clausthal, Zweitstudiengang Werkstoffwissenschaften, Vertiefungsrichtung: <i>Nichtmetallische Werkstoffe</i>

Berufliche Tätigkeit

02/2007–01/2008 Universität Leipzig, Institut für Mineralogie, Kristallographie und
Materialwissenschaft, wiss. Mitarbeiterin

04/2008–09/2012 Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover,
Institut für Mineralogie, wiss. Mitarbeiterin