

Ein neutronenradiographisches
Kugelfallviskosimeter für Silikatschmelzen
und
Neutronenkleinwinkelstreuung
an Gesteinen

Kumulative Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Dipl.-Min. Andreas Kahle

Kiel, 2003

Referent:	Prof. Dr. B. Winkler (Frankfurt/Main)
Korreferent:	Prof. Dr. W. Depmeier (Kiel)
Tag der mündlichen Prüfung:	07.11.2003
Zum Druck genehmigt:	07.11.2003

Kurzfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Kugelfallviskosimeter zur Messung der Viskosität von Silikatschmelzen entwickelt. Diese neue Methode beruht auf der zeitaufgelösten Neutronenradiographie und der Kugelfalltechnik. Vorteile im Vergleich zu Kugelfallexperimenten mit Synchrotronstrahlung sind die Möglichkeit von Echtzeituntersuchungen großer Probenvolumina und die sehr genaue Bestimmung der Kugelfallgeschwindigkeit aus einigen Tausend Datenpunkten. Dies ermöglicht eine genauere Bestimmung der Viskosität.

Es wird gezeigt, dass die in Kugelfallexperimenten üblicherweise angewandte Faxén-Funktion zur Korrektur des Wandeffektes für den Kugelfall in Silikatschmelzen nicht geeignet ist. Bei Anwendung des Faxén-Korrekturfaktors wird der Wandeffekt überkompensiert. Dies ergibt letztlich eine zu geringe Viskosität.

Für Untersuchungen von Schmelzeigenschaften bis zu Temperaturen von 2300 K wurde ein neuer Hochtemperaturofen konstruiert. Mit diesem Ofen und der Radiographie lassen sich Experimente zur Echtzeitbeobachtung von Schmelzen, insbesondere ihrer Dynamik und zur Konvektion, durchführen. Solche Experimente waren mit herkömmlichen Methoden bislang nicht möglich. Die zeitaufgelöste Neutronenradiographie wurde zum ersten Mal zur Untersuchung der Dynamik von Schmelzen eingesetzt. Ein Vergleich mit Finite-Differenzen-Rechnungen zeigt, dass die Radiographie eine einzigartige Methode zur Untersuchung der Schmelzdynamik darstellt. Einerseits kann sie zur Überprüfung von Ergebnissen aus Finite-Differenzen-Rechnungen dienen und andererseits können Experimente zur Schmelzdynamik realistischer durchgeführt werden.

Mittels der Neutronenkleinwinkelstreuung wird gezeigt, dass die Mikrostruktur von vulkanischen Gesteinen selbstähnlich ist. Aus den Streuintensitäten wurde die fraktale Dimension der jeweiligen Gesteinsstruktur bestimmt. Es wird gezeigt, dass eine thermische Behandlung der Gesteine Einfluss auf die fraktale Dimension hat. Spezifische Oberflächen für einige vulkanische Gesteine wurden bestimmt.

Anwendungen der Neutronentomographie in den Geowissenschaften werden hinsichtlich der möglichen Ortsauflösung der verfügbaren Detektoren aufgezeigt. Für die Unterscheidung von Mineralphasen oder die Bestimmung von Volumeneigenschaften wie die Porenverteilung in einem Gestein wird die Leistungsfähigkeit der Neutronentomographie nachgewiesen.

Abstract

This thesis reports the development of a falling-sphere viscometer for the measurement of silicate melt viscosities. The new method is based on time-resolved neutron radiography and the falling-sphere technique. In comparison to falling-sphere experiments employing synchrotron radiation, this method allows the real-time observation of large melt volumes and yields precise determinations of the sphere velocity due to the collection of a large number of data points. This leads to an improved precision of the viscosity.

It is shown that the Faxén correction function used for correcting the wall effect in viscosity measurements with the falling-sphere technique significantly over-compensates the retarding effect of container walls on the sphere motion in silicate melts causing a too low silicate melt viscosity.

For measuring melt properties at temperatures up to 2300 K with neutron radiography a new high-temperature furnace was developed and constructed. It is shown that this set-up allows the investigation and visualisation of processes such as melt dynamics and the onset of convection. This has not been possible with previous methods. Time-resolved neutron radiography was used here for the first time to study melt dynamics. A comparison to finite-difference calculations demonstrates that neutron radiography is a unique tool for investigating melt dynamics. This method can be used to verify results from finite-difference calculations, and melt dynamic experiments can be performed more realistically.

With neutron small-angle scattering it is shown that the microstructure of several volcanic rocks exhibits self-similarity. From the scattering data the fractal dimension of the microstructure for each rock was determined. It is shown that a thermal treatment of the rocks has a significant influence on the microstructure evidenced by the scattering data. Specific surface areas for some volcanic rocks were determined.

Applications of neutron tomography in earth sciences were explored with respect to the available spatial instrumental resolution. It is shown that neutron tomography can be used to discriminate mineral phases or in particular for the non-destructive analysis of bulk-rock properties such as the pore distribution in a rock.

Inhalt

Abbildungen	vii
Tabellen	ix
1 Einleitung	1
2 Methoden	5
2.1 Einführung	5
2.2 Neutronen	5
2.3 Neutronenstreuung	6
2.4 Neutronenradiographie	7
2.5 Neutronentomographie	10
2.6 Neutronenkleinwinkelstreuung	11
2.7 Rasterelektronenmikroskopie	17
3 Entwicklung von Instrumenten	19
3.1 Einführung	19
3.2 Öfen	19
3.2.1 „ILL-Vakuumofen“	19
3.2.2 Kanthal-Widerstandsofen	20
3.2.3 Graphit-Hochtemperaturofen	21
3.3 Graphittiegel	23
3.4 Hochdruckautoklav	24
4 Schmelzuntersuchungen mit Neutronenradiographie	27
4.1 Einführung	27
4.2 Silikatschmelzen	28
4.3 Kugelfallexperimente	29
4.4 Faxén-Korrekturfaktor	32

4.5	Dynamik von Schmelzen mit Neutronenradiographie und Finite-Differenzen-Rechnungen	39
4.5.1	Einführung	39
4.5.2	Finite-Differenzen-Methode	39
4.5.3	Experiment und Rechnungen	40
4.5.4	Ergebnisse und Diskussion	41
4.6	Weitere Neutronenradiographie-Experimente	46
4.6.1	Konvektion in Schmelzen	46
4.6.2	Unterscheidung von Mineralphasen	47
5	Gesteinsanalyse mit Neutronentomographie	49
6	Neutronenkleinwinkelstreuung an vulkanischen Gesteinen	53
6.1	Einführung	53
6.2	Basalt	53
6.3	Bimsstein	54
6.4	Thermisch behandelter Basalt	56
6.5	Obsidian	58
7	Zusammenfassung und Ausblick	63
	Literatur	65
A	Veröffentlichungen	73

Abbildungen

2.1	Komponenten eines neutronenradiographischen Experiments	8
2.2	Experimenteller Aufbau in der Neutronenradiographie am LLB	8
2.3	Orts- und Zeitauflösung von Detektoren	9
2.4	Experimenteller Aufbau in der Neutronentomographie am PSI	11
2.5	Aufbau eines Neutronenkleinwinkelstreuinstrumentes	12
2.6	Geometrie des Beugungsvorgangs eines Kleinwinkelstreuexperimentes	13
2.7	Zweiphasenmodell zur Verdeutlichung des Streukontrasts	14
2.8	Beispiel einer selbstähnlichen Struktur	15
2.9	Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops	17
3.1	„ILL-Vakuumofen“ in der Neutronenradiographie am LLB	20
3.2	Kanthal-Widerstandsofen in der Neutronenradiographie am LLB	21
3.3	Graphit-Hochtemperaturofen in der Neutronenradiographie am LLB	22
3.4	Kühlplatte für den Graphit-Hochtemperaturofen	22
3.5	Verwendete Schmelztiegel	23
3.6	Hochdruckautoklav	24
3.7	Neutronenradiographische Durchleuchtung von Aluminiumfenstern	25
4.1	Neutronenradiographische Aufnahmen eines Kugelfalls in einer Schmelze	30
4.2	Darstellung von typischen Kugelfallkurven	30
4.3	Monitorbild von WINalyze: Ein Programm zur Auswertung von Kugelfallversuchen	31
4.4	Neutronenradiographische Aufnahmen eines Kugelfalls in einem Stufentiegel	33
4.5	In Kugelfallexperimenten verwendete Stufenproben	34
4.6	Fallkurven von Kugeln in einem stufenlosen Tiegel	35
4.7	Fallkurve einer Tantal-Kugel in einem Tiegel mit einer Stufe	35
4.8	Fallkurve einer Gadolinium-Kugel in einem Tiegel mit einer Stufe	36
4.9	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von N-KF9; unkorrigierte Viskositäten	37
4.10	Temperaturabhängigkeit der Viskosität von N-KF9; korrigierte Viskositäten	38

4.11	Geometrie des Versuchsaufbaus in Finite-Differenzen-Rechnungen	41
4.12	Dynamik einer Messing- und einer Silikatschmelze mittels Neutronenradiographie	42
4.13	Finite-Differenzen-Rechnungen zur Schmelzdynamik	43
4.14	Neutronenradiographische Aufnahmen zur Konvektion in Schmelzen	46
4.15	Neutronenradiographische Durchleuchtung eines Granits	47
5.1	Neutronentomographische Aufnahme eines Pegmatits	50
5.2	Neutronentomographische Aufnahme eines Basanits	51
6.1	NKWS-Daten eines Basalts	54
6.2	NKWS-Daten eines Bimssteins	55
6.3	Porod-Auftragung der NKWS-Daten für einen Bimsstein	56
6.4	NKWS-Daten eines thermisch behandelten Basalts	57
6.5	REM-Bilder eines Basalts	57
6.6	NKWS-Daten eines Obsidians	58
6.7	Mikroskopische Aufnahmen eines Obsidians	59

Tabellen

2.1	Absorptions- und Streuquerschnitte von Elementen	7
4.1	Mikrosondenanalyse der Zusammensetzung eines N-KF9-Glases	33
4.2	Mikrosondenanalyse der Zusammensetzung eines LF-5-Glases	40
4.3	Viskositäts- und Dichtewerte von Schmelzen	42
6.1	Zusammensetzung eines Obsidians	60
6.2	Zusammenfassung aller ermittelten Exponenten α	61

Kapitel 1

Einleitung

Eigenschaften von Silikatschmelzen und ihre Abhängigkeit von physikalischen Parametern spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis magmatischer Vorgänge auf und in der Erde (Stebbins et al. 1995). Die Wirkung von Silikatschmelzen dokumentiert sich beispielsweise an der Oberfläche der Erde durch aktiven Vulkanismus. Die Art einer Vulkaneruption hängt entscheidend vom Fließverhalten des Magmas ab. Das Fließverhalten silikatischer Schmelzen ist jedoch noch weitgehend unverstanden (Carroll und Holloway 1994). Hier sind Eigenschaften wie Zähigkeit, Dichte, Struktur der Schmelze und Gehalte an volatilen Komponenten von besonderer Bedeutung. Silikatschmelzen stellen ferner ein wichtiges Medium zum Transport von Masse und Wärme im oberen Erdmantel und in der Erdkruste dar. So werden beispielsweise an den mittelozeanischen Rücken jährlich etwa 20 km^3 Schmelze aus dem Mantel an die Oberfläche der Erde gebracht und lassen dort neue ozeanische Kruste entstehen (Philpotts 1990). Auch für die Dynamik der Plattentektonik spielen Silikatschmelzen eine besondere Rolle, beispielsweise für die Bewegung der lithosphärischen Platten auf der zum Teil geschmolzenen Asthenosphäre (Press und Siever 1999). Diese wenigen Punkte lassen die Wichtigkeit des Verständnisses von Silikatschmelzen für das System Erde erkennen. Sie sind daher ein zentrales Thema der Forschung in den Geowissenschaften, was sich auch in dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) geförderten Schwerpunktprogramm „Bildung, Transport und Differenzierung von Silikatschmelzen“ widerspiegelt.

Das Hauptziel dieser Arbeit, die aus einem Teilprojekt („Neutronographisches Kugelfallviskosimeter“) des genannten Schwerpunktprogramms über Silikatschmelzen entstand, war die Entwicklung eines Kugelfallviskosimeters zur Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen mittels zeitaufgelöster Neutronenradiographie. Der neue methodische Ansatz vereint die so genannte Kugelfalltechnik mit der Neutronenradiographie. Beides sind etablierte Techniken, die separat schon seit langem in der Forschung eingesetzt werden. Die Kugelfalltechnik geht zurück auf Stokes (1851), die Neutronenradiographie, die

überwiegend der Materialprüfung dient, wird seit der Nutzung von Neutronen eingesetzt (Domanus 1992). Ein Vorteil dieser neuen Methode gegenüber Kugelfallexperimenten, die mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden (Kanzaki et al. 1987; Urakawa et al. 2001; Suzuki et al. 2002), ist die Möglichkeit der Durchleuchtung von etwa 100 cm^3 großen Proben. Dies macht zum einen Untersuchungen zum Auftreten von Konvektion in Schmelzen und zur Dynamik von Schmelzen möglich, zum anderen erlaubt es eine sehr genaue Bestimmung der Kugelfallgeschwindigkeit basierend auf einer großen Anzahl von Datenpunkten (mehrere Tausend). Im Gegensatz dazu wird die Kugelfallgeschwindigkeit in Versuchen mit Synchrotronstrahlung in der Regel nur aus einigen wenigen Datenpunkten ermittelt. Diese Vorteile wurden in den Experimenten zur Anwendbarkeit des so genannten Faxén-Korrekturfaktors in Kugelfallversuchen ausgenutzt.

Die in Kugelfallexperimenten mit Synchrotronstrahlung über Diamantstempelzellen oder Stempelzylinderapparaturen erreichten Drücke liegen im zweistelligen Gigapascal-Bereich (Dingwell 1998) und sind damit wesentlich höher als dies aufgrund von großen Proben mit der Neutronenradiographie möglich ist. In Untersuchungen von großvolumigen Proben mit der Neutronenradiographie werden voraussichtlich nur einige Kilobar erreicht. Dies wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf Bereiche beschränken, in denen niedrige Drücke, wie beispielsweise in der Erdkruste, herrschen. Kugelfallexperimente sowohl mit Neutronen als auch mit Synchrotronstrahlung sind daher als komplementäre Techniken anzusehen.

Die Selbstähnlichkeit von geologischen Strukturen, die sich von der Größe eines Mineralorns bis hin zu Kontinenten erstrecken kann, ist eine seit längerem bekannte Tatsache (Mandelbrot 1982; Thompson et al. 1987). Unter dem Begriff der Selbstähnlichkeit einer Struktur versteht man eine Struktur, die unabhängig vom gewählten Maßstab gleich aussieht. Dass die Mikrostruktur von Gesteinen selbstähnlich sein kann, wurde beispielsweise von Wong et al. (1986) und Lucido et al. (1988) mittels Kleinwinkelstreuung bewiesen. Überraschend selten wurde die Kleinwinkelstreuung zur Untersuchung der Mikrostruktur von vulkanischen Gesteinen eingesetzt. Aus diesem Grund wurden in dieser Arbeit Experimente mit Neutronenkleinwinkelstreuung an vulkanischen Gesteinen durchgeführt. Insbesondere der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Mikrostruktur war bei diesen Untersuchungen von Interesse.

Die Tomographie, vor allem die Röntgentomographie, ist eine Methode zur zerstörungsfreien Materialprüfung und wird in der Industrie routinemäßig eingesetzt (Kühne und Bercher 2001). Der einfachere Aufbau von Röntgentomographieanlagen ermöglicht eine größere Verfügbarkeit dieser Anlagen, während die Benutzung der Neutronentomographie auf wenige Standorte beschränkt ist. Durch den Bau von neuen Neutronenquellen (SINQ, Villigen, Schweiz und FRM-II, München) samt Einrichtungen für die Tomographie

wird jedoch eine verstärkte wissenschaftliche und kommerzielle Nutzung möglich gemacht. In dieser Arbeit wurden Experimente mit der Neutronentomographie durchgeführt, die den derzeitigen Stand hinsichtlich der erreichbaren instrumentellen Ortsauflösung anhand von geowissenschaftlichen Beispielen zeigen.

Die Dissertation ist wie folgt gegliedert: Im Anschluss an diese Einleitung folgt im 2. Kapitel die Darstellung der experimentellen Methoden. Kapitel 3 beschreibt die Entwicklung von Instrumenten, die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt wurden. In den Kapiteln 4–6 werden neben einer Zusammenfassung der im Anhang wiedergegebenen Veröffentlichungen auch ergänzende Informationen sowie neue, noch nicht veröffentlichte Ergebnisse dargestellt. Kapitel 7 schließlich beinhaltet eine Zusammenfassung der Arbeit und entwirft einen Ausblick auf mögliche zukünftige Entwicklungen, die aufgrund der in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse wünschenswert erscheinen.

Kapitel 2

Methoden

2.1 Einführung

Dieses Kapitel beschreibt experimentelle Methoden, die im Rahmen dieser Dissertation eingesetzt wurden. Es liefert darüberhinaus im Vergleich mit den meist kurzen Methodenbeschreibungen in den Veröffentlichungen ergänzende und weiterführende Informationen. Hierbei werden jedoch nur Aspekte berücksichtigt, die für das grundlegende Verständnis der Methoden notwendig erscheinen. Weitergehende Arbeiten sind zahlreich in der Literatur vorhanden und werden in den betreffenden Abschnitten zitiert.

Im Laufe dieser Arbeit wurden Experimente an Schmelzen und Gesteinen überwiegend mit Neutronen durchgeführt. Am Anfang dieses Kapitels werden daher einige Eigenschaften von Neutronen genannt (2.2) und allgemeine Aspekte der Neutronenstreuung (2.3) kurz beschrieben. Es folgt eine Beschreibung der Neutronenradiographie (2.4), der Neutronentomographie (2.5), der Neutronenkleinwinkelstreuung (2.6) und der Rasterelektronenmikroskopie (2.7).

2.2 Neutronen

Neutronen haben eine Ruhemasse von 1.6749×10^{-24} g und sind damit etwas schwerer als Protonen (1.6726×10^{-24} g) (Pynn 1990). Sie sind elektrisch ungeladene Teilchen mit einem Spin von $1/2$. Neutronen werden, anders als beispielsweise elektromagnetische Strahlung oder Elektronen, nicht an der Elektronenhülle, sondern überwiegend am Atomkern gestreut. Magnetische Wechselwirkungen treten ebenfalls auf, werden aber hier nicht berücksichtigt. Da die starke Kernkraft sehr kurzreichweitig ist, was die geringe Absorption von Neutronen durch die Probe erklärt, können Neutronen im Vergleich mit Röntgenstrahlung wesentlich tiefer in Materie eindringen.

2.3 Neutronenstreuung

Die Neutronenstreuung dient zur Aufklärung von Struktur und Dynamik kondensierter Materie. Für eine ausführliche Beschreibung der Neutronenstreuung und ihren Anwendungen wird auf die Literatur verwiesen (Pynn 1990; Winkler 1999; Dove 2002; Frey 2003). Erwähnenswert ist ein Artikel, der eine Liste aller europäischen Neutronenforschungszentren und deren aktuelle Instrumentierung enthält sowie zehn Bereiche der Anwendung von Neutronen in den Geowissenschaften vorstellt (Rinaldi 2002). Ferner stellen alle Neutronenforschungszentren umfangreiche Informationen zur Neutronenstreuung im Internet (z.B. www-llb.cea.fr, www.hmi.de) zur Verfügung.

Neutronen wechselwirken auf zwei Arten mit dem Kern. Zum einen über Neutronenabsorption (vgl. 2.4) und zum anderen über Neutronenstreuung. In einem Neutronenstreuexperiment wird die Wahrscheinlichkeit angegeben, mit der ein einfallendes Neutron mit einem Wellenvektor \mathbf{k}_0 und einer bestimmten Energie E_0 in das Raumwinkelement $d\Omega$ mit einem veränderten \mathbf{k}_1 und einer veränderten Energie E_1 gestreut wird (Bée 1988). Die Stärke der Wechselwirkung zwischen Neutron und Atomkern wird beschrieben durch den Streuquerschnitt σ , angegeben in der Einheit barn ($1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$) oder durch die Streulänge b (10^{-15} m). Der Streuquerschnitt stellt eine Fläche dar, welche ein Maß für die Wahrscheinlichkeit ist mit der ein Neutron an einem bestimmten Atomkern gestreut wird. Dieser ist über $\sigma = 4 \pi b^2$ mit der Streulänge verknüpft und setzt sich aus einem kohärenten und einem inkohärenten Anteil zusammen (Bée 1988).

Bei Streuprozessen unterscheidet man zwischen elastischen und inelastischen Prozessen. Bei einem elastischen Streuprozess wird keine Energie übertragen, bei inelastischen Prozessen wird Energie übertragen. Zusätzlich wird unterschieden, wie bereits im vorigen Absatz angedeutet, ob im Wesentlichen kohärente oder inkohärente Streuung beobachtet wird. Unter kohärenter Streuung wird die Streuung verstanden, bei der zwischen den gestreuten Neutronen eine Phasenbeziehung besteht, und diese daher interferieren können. Bei inkohärenter Streuung besteht dagegen keine Phasenbeziehung zwischen den einzelnen Neutronen. Das Auftreten von Inkohärenz ist bedingt durch zwei Ursachen: einerseits durch Isotopen-, andererseits durch Spininkohärenz (Eckert 1992).

Im Gegensatz zur Röntgenstreuung gibt es in der Neutronenstreuung keinen systematischen Zusammenhang zwischen der Streukraft eines Elements und dessen Position im Periodensystem. Ausführliche Tabellen mit Neutronendaten aller Elemente und deren Isotope finden sich z.B. in Dianoux und Lander (2002). Tabelle 2.1 gibt Absorptions- und Streuquerschnitte der meisten in den Experimenten dieser Arbeit vorkommenden Elemente an.

Tabelle 2.1: Absorptions- und Streuquerschnitte einiger Elemente (Dianoux und Lander 2002). „Total“ bezeichnet die Summe aus Absorptions- und Streuquerschnitt. Der Streuquerschnitt ist die Summe aus kohärentem und inkohärentem Streuquerschnitt. Es sind die über die einzelnen Isotope gemittelten Werte angegeben. In den letzten vier Zeilen befinden sich Daten der in den Kugelfallexperimenten (vgl. Kap. 4) verwendeten Elemente. Ihr gemeinsames Merkmal ist ein hoher Absorptionsquerschnitt. $1 \text{ barn} = 10^{-28} \text{ m}^2$.

Element	Ordnungs- zahl	Absorption [barn]	Streuung [barn]	Total [barn]
H	1	0.3326	82.02	82.353
C	6	0.0035	5.551	5.555
O	8	0.00019	4.232	4.232
Na	11	0.53	3.28	3.81
Mg	12	0.063	3.71	3.773
Al	13	0.231	1.503	1.734
Si	14	0.171	2.167	2.338
K	19	2.1	1.96	4.06
Ca	20	0.43	2.83	3.26
Fe	26	2.56	11.62	14.18
Zr	40	0.185	6.46	6.645
Gd	64	48890	192	49082
Er	68	159.2	9.3	168.5
Hf	72	104.1	10.2	114.3
Ta	73	20.6	6.0	26.6

2.4 Neutronenradiographie

Die Neutronenradiographie, ein Durchleuchtungsverfahren, ist eine vielseitige Methode und wird bereits seit langem zur zerstörungsfreien Untersuchung von Objekten in den verschiedensten Gebieten der Materialforschung komplementär zur Radiographie mit Röntgenstrahlung eingesetzt (Domanus 1992; Lehmann et al. 1999; Palmer 2001). Das Ziel einer radiographischen Untersuchung ist es, aus der räumlichen Verteilung der detektierten Neutronen Informationen z.B. über Zusammensetzung, Korngrößen oder Kornformen der Probe zu erhalten. Die wichtigsten Komponenten eines radiographischen Experiments sind in Abb. 2.1 in einer Skizze dargestellt. Die Skizze deutet an, dass neben den Detektoreigenschaften vor allem Quelle und Strahlführung die Qualität einer radiographischen Untersuchung beeinflusst.

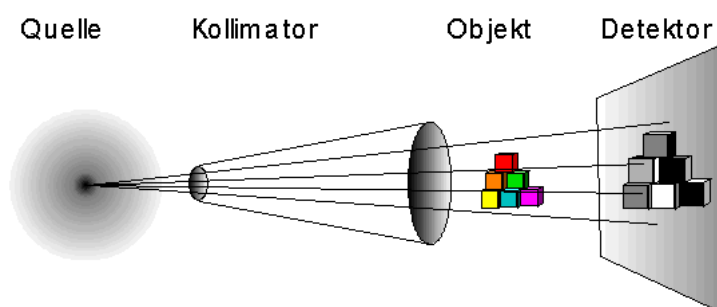


Abbildung 2.1: Darstellung der wichtigsten Komponenten eines neutronenradiographischen Experiments (<http://neutra.web.psi.ch>).

sen. Abbildung 2.2 zeigt den experimentellen Aufbau der Radiographie am Laboratoire Léon Brillouin (LLB) in Saclay, Frankreich.



Abbildung 2.2: Experimenteller Aufbau in der Neutronenradiographie am Laboratoire Léon Brillouin, Saclay, Frankreich. Links: Neutronenleiter (gelb), Ofen (Bildmitte) und Detektor (grauer Kasten im Vordergrund). Rechts: Kontrollraum mit Videoanlage.

In einem radiographischen Experiment wird der auf eine makroskopische Probe treffende Neutronenstrahl entweder durch Absorption oder Streuung an dieser abgeschwächt. Der Grad der Abschwächung (Transmission) durch die Probe hängt von den Absorptions- und Streuquerschnitten der in der Probe vorkommenden Elemente, genauer ihrer Isotope, ab (Tab. 2.1).

Dieser Vorgang wird durch die Exponentialgleichung (Dianoux und Lander 2002)

$$I = I_0 \exp^{-d/\mu} \quad (2.1)$$

beschrieben, wobei I_0 die Intensität der einfallenden Neutronen und I die Intensität der transmittierten Neutronen sind. Die Absorptionslänge wird durch μ gekennzeichnet und d ist die Dicke der Probe in Strahlrichtung. Gleichung 2.1 gilt jedoch nur in erster Näherung, da Effekte wie Vielfachstreuung und Energieabhängigkeit der Streuquerschnitte nicht berücksichtigt werden. Bei bekannter Probendicke und Zusammensetzung lässt sich die Abschwächung des Neutronenstrahls durch die Probe mit tabellierten Werten für μ (Wilson und Prince 1999; Dianoux und Lander 2002) näherungsweise berechnen.

Das Ergebnis einer radiographischen Aufnahme ist entsprechend Abb. 2.1 eine zweidimensionale Intensitätsverteilung von Neutronen. Je nach Messverfahren bzw. eingesetzten Detektoren gibt es hinsichtlich der möglichen Orts- und Zeitauflösung von Detektoren Grenzen, die in Abb. 2.3 in einer Übersicht dargestellt sind. Für die Güte einer Aufnahme sind generell folgende Faktoren von Bedeutung: hohe Ortsauflösung, hohe Nachweiswahrscheinlichkeit, große Detektionsfläche, geringes Rauschen, gute Linearität, kurze Auslesezeiten (Schillinger 1999).

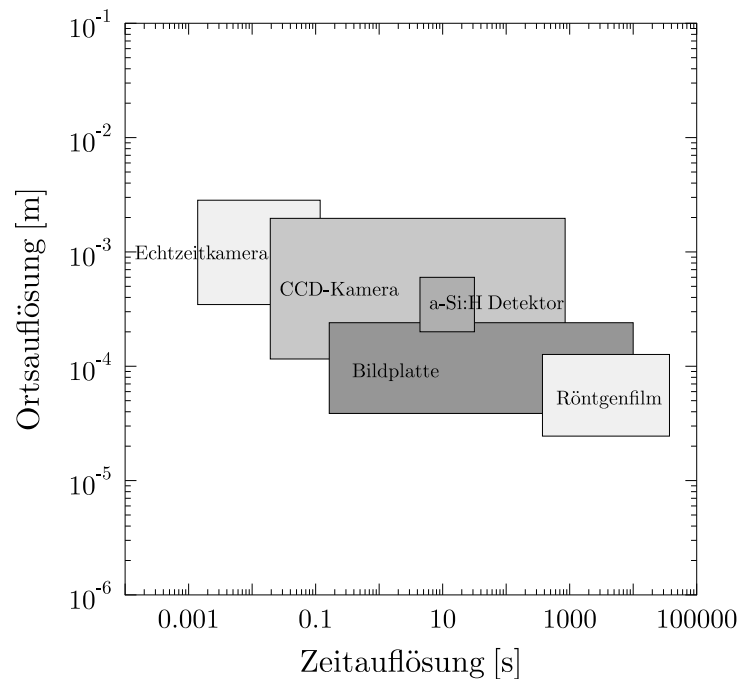


Abbildung 2.3: Darstellung der Orts- und Zeitauflösung verschiedener Detektoren. Modifiziert aus Lehmann und Kühne (2001).

Die Erschließung von Anwendungsgebieten der Neutronenradiographie ging einher mit der Entwicklung neuer und empfindlicherer Detektoren: Dominierte am Anfang der Nutzung von Neutronen der Röntgenfilm, so finden seit etwa einem Jahrzehnt empfindlichere digitale Systeme zunehmend Verwendung, die den Einstieg in die Neutronentomographie (vgl. 2.5) zur dreidimensionalen Beschreibung von Objekten sowie die hochauflösende Echtzeitdiagnostik von zeitlichen Vorgängen mit Neutronen ermöglichten (Lehmann und Kühne 2001).

Von den in Abb. 2.3 aufgeführten Detektoren kamen in den Experimenten am LLB zwei zur Anwendung. Zum einen der Röntgenfilm und zum anderen die Echtzeitkamera. Je nach angewandter Methode unterscheidet man zwischen statischer (Röntgenfilm) und dynamischer Neutronenradiographie (Echtzeitkamera). Anwendungsmöglichkeiten der statischen Neutronenradiographie sind Untersuchungen, in denen eine hohe Ortsauflösung notwendig ist. Die dynamische Radiographie eignet sich für die Untersuchung von zeitlichen Vorgängen, wie sie im Rahmen dieser Arbeit für die Beobachtung einer fallenden Kugel in einer Schmelze zur Viskositätsbestimmung eingesetzt wurde (Kap. 4).

2.5 Neutronentomographie

Die Neutronentomographie ist eine neuere Entwicklung der Neutronenradiographie und umfasst eine Fülle von Verfahren zur zerstörungsfreien Charakterisierung von dreidimensionalen Objekten (Schillinger 1999). Da Materie im Allgemeinen gut von Neutronen durchdrungen werden kann, stellt die Neutronentomographie eine komplementäre Untersuchungsmethode zur Röntgentomographie dar. Anwendungen der Neutronentomographie können Schillinger (1999), Palmer (2001) und Kühne und Bercher (2001) entnommen werden.

Die Tomographie mit Neutronen beruht ebenso wie die Radiographie auf der Durchleuchtung einer Probe mit einem Neutronenstrahl. Im Gegensatz zur Radiographie wird die Probe in kleinen Winkelschritten von typischerweise 1° im Bereich von $0-180^\circ$ gedreht, und jeweils eine Aufnahme gemacht. Dadurch erhält man eine Vielzahl von zweidimensionalen Transmissionsbilder der Probe. Aus diesen zweidimensionalen Bilder werden durch Rekonstruktion dreidimensionale Abbildungen der Probe erzeugt. Abbildung 2.4 zeigt den Aufbau der neutronentomographischen Anlage am Paul Scherrer Institut, Villigen, Schweiz.

Da der apparative und zeitliche Aufwand einer tomographischen Untersuchung weitaus größer ist als der einer radiographischen, wird die Tomographie nur dort eingesetzt, wo die (zweidimensionale) Neutronenradiographie nicht die gewünschten Informationen liefern kann. Geeignete Objekte für die Neutronentomographie sind solche, die beispielsweise Wasserstoff entweder nur in geringen Mengen enthalten (z.B. Gesteine), oder in denen Wasserstoff nur auf bestimmte Bereiche beschränkt ist, sodass ein starker Kontrast zwischen wasserstoff-



Abbildung 2.4: Experimenteller Aufbau in der Neutronentomographie des Paul Scherrer Instituts (Villigen, Schweiz). Links: CCD-Kamera. Rechts: CCD-Kamera, Probendrehtisch mit Probe und Kollimatorröhre. Die Höhe des Probentisches beträgt etwa 20 cm (<http://neutra.web.psi.ch>).

haltigen und wasserstofffreien Bereichen gewährleistet ist. Ungeeignete Objekte sind dagegen stark wasserstoffhaltige Materialien, wie z.B. organische (Kunststoff, nasses Holz) oder poröse mit einer Flüssigkeit gefüllte Materialien (Vontobel und Schillinger 2001).

2.6 Neutronenkleinwinkelstreuung

Die Kleinwinkelstreuung mit Neutronen (NKWS) ist eine vielseitige Methode, die neben klassischen Anwendungen wie der Charakterisierung der Mikrostruktur von Systemen mit Inhomogenitäten (Poren, Ausscheidungen in Legierungen, Mikrorisse) auch zur Untersuchung von Polymeren, dünnen Filmen, Oberflächen, oder Deformationsprozessen und chemischen Reaktionen eingesetzt werden kann (Fratzl 2003; Thiyagarajan 2003). Weitere Darstellungen der NKWS sind in der Literatur zu finden (Schmidt 1991; May 1992; Brumberger 1995; Hölzle 1996; Kostorz 2003).

Die Längenskala, auf der Strukturen mit der NKWS untersucht werden können, reicht von einigen zehn bis zu einigen tausend Ångström. Damit ist die NKWS eine der wenigen Methoden, die es erlaubt, Materiestrukturen auf dieser Längenskala zu untersuchen. Im Vergleich dazu sind die interatomaren Abstände, die in der Größenordnung von < 3 Ångström liegen, deutlich kleiner. Mit der Rasterelektronenmikroskopie (REM, vgl. 2.7) sind zwar ebenfalls Untersuchungen auf dieser Längenskala möglich, doch sind diese meist auf Oberflächen beschränkt. Während mit der NKWS aufgrund der geringen Absorption von Neutronen durch Materie voluminöse Proben (im Bereich von cm^3) untersucht werden können, ist dies mit der REM oder der Röntgenkleinwinkelstreuung nur bedingt möglich.

Der schematische Aufbau eines Kleinwinkelstreuinstrumentes ist in Abb. 2.5 dargestellt.

Von der Neutronenquelle gelangen die Neutronen durch den Neutronenleiter zur Probe. Vor der Probe passieren die Neutronen einen Geschwindigkeitsselektor, der Neutronen einer bestimmten Geschwindigkeit selektiert. Entsprechende Wellenlängen liegen im Bereich von üblicherweise $4 \text{ \AA} < \lambda < 14 \text{ \AA}$. In der Detektorröhre befindet sich ein Flächendetektor, in dem Neutronen durch Absorption im Detektormaterial und Emission der absorbierten Energie in Form von z.B. detektierbarer ionisierender Strahlung nachgewiesen werden (Ullmaier 1996).

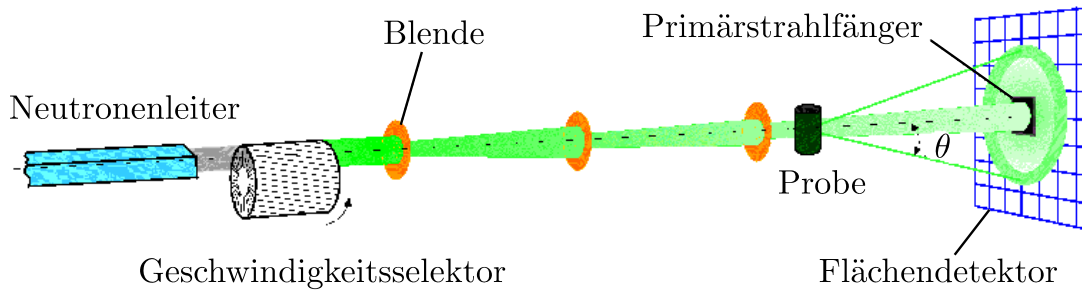


Abbildung 2.5: Aufbau eines Kleinwinkelstreuinstrumentes. Wichtigste Komponenten sind Neutronenleiter, Geschwindigkeitsselektor, Blenden und Detektor. Je nach Position des Detektors kann der Abstand Probe–Detektor in der Regel 2–20 m betragen (modifiziert aus <http://sans.web.psi.ch/sans/>).

In einem Experiment mit NKWS liegt der Streuwinkel θ , abhängig von der Wellenlänge, in der Größenordnung $< 5^\circ$. In der NKWS verwendet man als Maß meist jedoch nicht den Streuwinkel θ , sondern den Wellenvektorübertrag \mathbf{Q} (auch Impulsübertrag genannt) in der Einheit \AA^{-1} . Im Experiment gemessen wird die elastisch gebeugte Intensität I_s (auch makroskopischer Wirkungsquerschnitt $d\Sigma(Q)/d\Omega$) in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_1$. Hierbei kennzeichnen die Wellenvektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_1 den einfallenden bzw. den gestreuten Neutronenstrahl, deren Differenz der Betrag des Streuvektors \mathbf{Q} ist (Bée 1988). Die Geometrie des Beugungsvorgangs ist in Abb. 2.6 dargestellt. Zwischen dem Winkel θ und dem Streuvektor \mathbf{Q} besteht wegen $\mathbf{k}_0 = \mathbf{k}_1$ (mit $\mathbf{k} = 2\pi/\lambda$) die Beziehung (Schmidt 1991)

$$|\mathbf{Q}| = 2|\mathbf{k}_0| \sin(\theta/2) = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2) \quad (2.2)$$

mit λ als Neutronenwellenlänge. Durch variable Abstände zwischen Probe und Detektor wird ein Q -Bereich abgedeckt, der bei typischen Kleinwinkelstreuinstrumenten $0.001 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ beträgt. Der zu untersuchende Q -Bereich kann aus dem Durchmesser D des die Streuung verursachenden Objekts über $1/Q < D < 10/Q$ abgeschätzt werden.

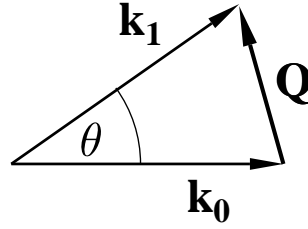


Abbildung 2.6: Geometrie des Beugungsvorgangs mit Wellenvektoren \mathbf{k}_0 und \mathbf{k}_1 , Streuvektor \mathbf{Q} und Streuwinkel θ . Der Winkel θ ist zur Verdeutlichung übertrieben groß dargestellt.

Die Streuintensität bzw. der Streukontrast wird zum einen durch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung und zum anderen durch topologische Inhomogenitäten wie Poren, Risse oder Oberflächenrauigkeiten verursacht (Haubold 1996). Dies ist in Abb. 2.7 anhand des Zweiphasenmodells, in dem homogen zusammengesetzte Teilchen (T) in einer homogenen Matrix (M) vorkommen, verdeutlicht (Haubold 1996). Der Streulängendichtekontrast $\Delta\rho$ für die Kleinwinkelstreuung ist durch

$$\Delta\rho = b_T/V - b_M/V \quad (2.3)$$

gegeben und entsteht dadurch, dass die Streulängendichten von Teilchen b_T/V und Matrix b_M/V verschieden sind. b ist die kohärente Streulänge der Teilchen- und Matrixatome in einem bestimmten Volumen V . Für den allgemeinen Fall mehrerer Atomsorten i in der Probe ergibt sich der Streukontrast aus der Differenz der unterschiedlichen Streulängendichten im Teilchen und in der Matrix zu

$$\Delta\rho = \sum (b_{i,T} - b_{i,M})/V . \quad (2.4)$$

Inhomogenitäten werden also als Bereiche betrachtet, in denen die Streulängendichte lokal variiert und somit vom mittleren Wert der Streulängendichte der Matrix abweicht.

Die zu messende absolute Streuintensität $I_s(\mathbf{Q})$ bzw. den makroskopischen Wirkungsquerschnitt $d\Sigma/d\Omega$ erhält man durch Integration des Streukontrasts $\Delta\rho$ bezogen auf das Probenvolumen V :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left| \int_V \Delta\rho \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d^3r \right|^2 . \quad (2.5)$$

In Kleinwinkelstreuexperimenten an Aggregaten sowie netzwerkartigen und porösen Strukturen kommt es oft vor, dass die Streuintensität I_s proportional zu einem negativen Exponenten α des Wellenvektorübertrags \mathbf{Q} (engl. power-law scattering) ist, was durch

$$I_s(\mathbf{Q}) = I_0 Q^{-\alpha} \quad (2.6)$$

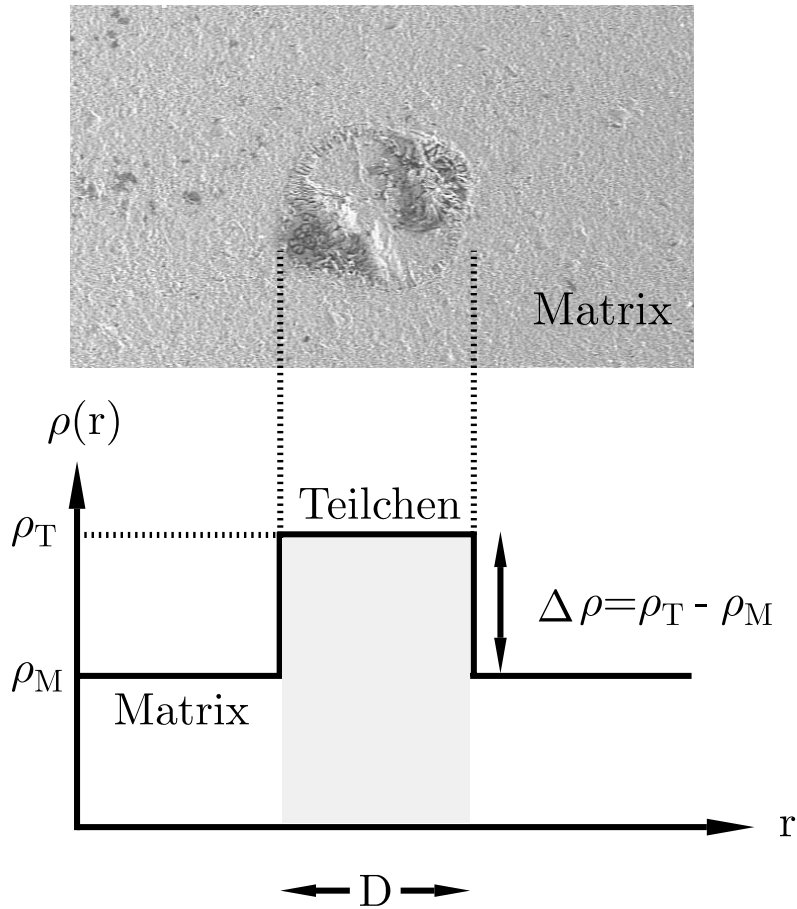


Abbildung 2.7: Zweiphasenmodell zur Verdeutlichung des Streukontrasts $\Delta\rho$. Oben: Beispiel einer inhomogenen Probe aufgebaut aus einem Teilchen (T) in einer Matrix (M) (Kahle et al. 2003c). Unten: Idealisierter Verlauf der Streulängendichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ in Abhängigkeit vom Ort \mathbf{r} unter der Annahme scharfer Grenzflächen zwischen Matrix und Teilchen. D ist der Durchmesser der Inhomogenität (Haubold 1996).

ausgedrückt wird, mit I_0 und α als Konstanten (Schmidt 1991). Hierbei beschreibt α die fraktale Dimension eines Objekts. Fraktale besitzen die Eigenschaft, dass ihre Struktur unabhängig von der Längenskala, auf der sie betrachtet werden, gleich aussieht (Skaleninvarianz). Häufig wird auch der Begriff der Selbstähnlichkeit verwendet, der sich auf komplexe Strukturen bezieht, die aus wenigen geometrischen Bausteinen aufgebaut sind (Abb. 2.8). Aus der Größe des Exponenten α in Gl. 2.6 kann die Geometrie des die Streuung hervorrufenden Objekts bestimmt werden. In Schmidt (1991) findet sich eine Auflistung von Werten für den Exponenten α . So bedeutet $\alpha = 1$ eine Streuung durch unendlich ausgedehnte dünne Stäbe, $\alpha = 2$ durch dünne Plättchen oder Oberflächen. Ein Exponent von 4 entspricht

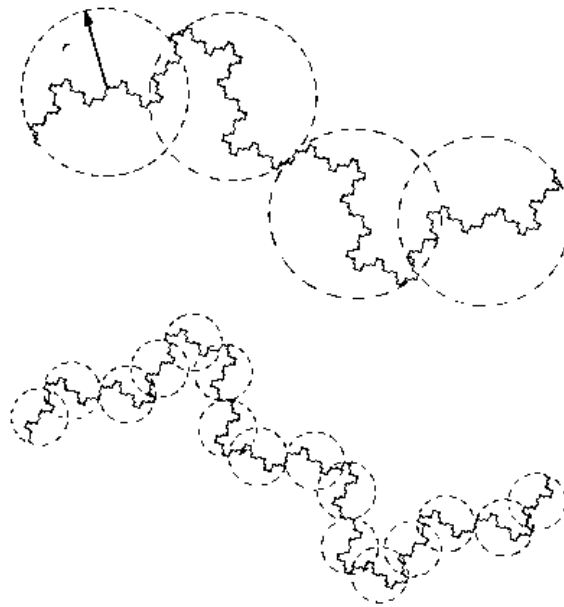


Abbildung 2.8: Beispiel einer selbstähnlichen Struktur (Schmidt 1991). Der Verlauf der Linie innerhalb der Kreise ist im oberen und unteren Teilbild ähnlich, obwohl die Größenverhältnisse unterschiedlich sind.

einer Streuung von ausgedehnten Objekten mit glatter Oberfläche. Ergeben sich für α Werte mit $\alpha \leq 3$ oder $3 < \alpha < 4$, so wird die Streuung hervorgerufen durch Massen-, resp. Oberflächenfraktale. Als Massenfraktal bezeichnet man zweikomponentige, in der Regel poröse Objekte, die aus Einzelteilen nach dem Prinzip der Selbstähnlichkeit aufgebaut sind. Oberflächenfraktale sind im Gegensatz zu Massenfraktalen kompakte Teilchen mit einer rauen selbstähnlichen Oberflächenstruktur. Exponenten > 4 charakterisieren diffuse Grenzflächen, die anstatt einer diskontinuierlichen eine kontinuierliche Dichteänderung an der Phasengrenze aufweisen (Schmidt 1991).

Beispielhafte Berechnung des Streulängendichtekontrasts am System „SiO₂ – Poren“

An dieser Stelle soll die Berechnung des für die Neutronenkleinwinkelstreuung wichtigen Streukontrasts $\Delta\rho$ beispielhaft für das System SiO₂(amorph) – Poren durchgerechnet werden. Die dazu notwendigen kohärenten Streulängen b der Einzelatome können z.B. Dianoux und Lander (2002) entnommen werden. Aus der Summe der Streulängen der drei Einzelatome ergibt sich zunächst die kohärente Streulänge für SiO₂

$$\begin{aligned} b(\text{SiO}_2) &= b(\text{Si}) + 2 \times b(\text{O}) = 4.15 \times 10^{-13} \text{cm} + 2 \times 5.81 \times 10^{-13} \text{cm} \\ &= 15.77 \times 10^{-13} \text{cm} . \end{aligned}$$

Mit dieser Streulänge wird anschließend die Streulängendichte ρ für SiO₂ berechnet

$$\begin{aligned} \rho(\text{SiO}_2) &= \frac{b(\text{SiO}_2)}{V_m(\text{SiO}_2)} = \frac{\rho_M N_A b(\text{SiO}_2)}{M(\text{SiO}_2)} \\ &= \frac{2.2 \text{ g/cm}^3 \times 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 15.77 \times 10^{-13} \text{cm}}{60.1 \text{ g/mol}} = 3.47 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} , \end{aligned}$$

mit V_m als Molvolumen, ρ_M als Massendichte, M als Molmasse und N_A als Avogadro-Zahl. Als Massendichte bezeichnet man die Masse eines Stoffes pro Volumen ausschließlich der Zwischenräume (z.B. Poren). Für amorphes SiO₂ wird daher ein Wert von 2.2 g/cm³ (Graetsch und Ibel 1997) angenommen, der unterhalb der Dichte von kristallinem SiO₂ (2.65 g/cm³) liegt. Die Streulängendichte der Poren kann aufgrund der geringen Massendichte gegenüber SiO₂ vernachlässigt werden. Der Wert hierfür wird gleich null gesetzt. Der Streulängendichtekontrast $\Delta\rho$ ist letztlich die Differenz der Streulängendichten von SiO₂ und Poren

$$\Delta\rho = \rho(\text{SiO}_2) - \rho(\text{Poren}) = 3.47 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} - 0 = 3.47 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} .$$

In diesem Fall ist der Streukontrast gleich der Streulängendichte von SiO₂, da für die Poren der Wert Null angenommen wurde.

2.7 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist eine vielseitige Methode für morphologische und analytische Untersuchungen von Oberflächen (Schmidt 1994; Reed 1996). Sie erlaubt es sowohl glatte als auch, dank der großen Schärfentiefe, raue Oberflächen abzubilden. Infolge des hohen Auflösungsvermögens können hohe Vergrößerungen mit dem REM erzielt werden. Abbildung 2.9 zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops. In einem

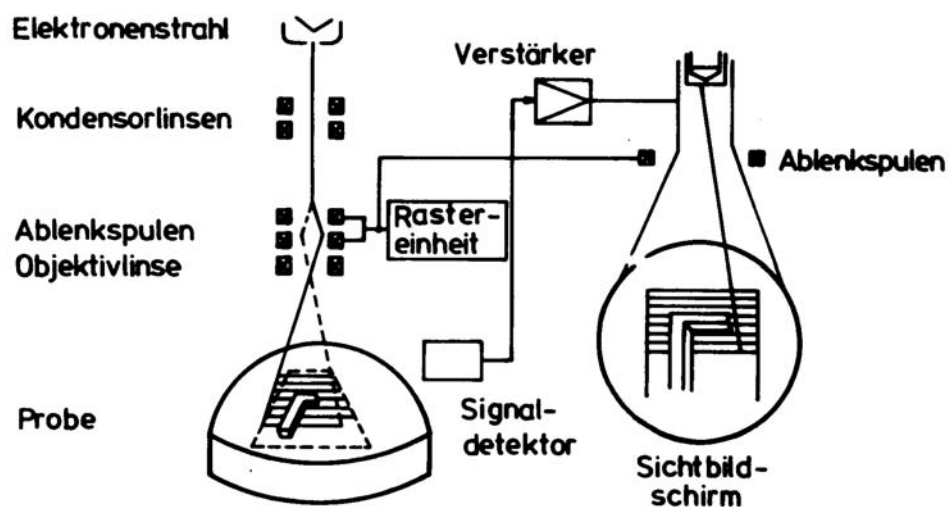


Abbildung 2.9: Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops (Schmidt 1994).

REM wird ein durch thermische Emission erzeugter Elektronenstrahl zur Abrasterung der Probe benutzt. Der hochenergetische, feinfokussierte Elektronenstrahl (Primärstrahl) trifft auf die Probenoberfläche und tritt dort mit der Probe in Wechselwirkung. Durch Ablenkspulen ist es möglich, den Elektronenstrahl zeilenförmig über einen kleinen Oberflächenbereich der Probe zu führen. Mit Hilfe der entstehenden Sekundär- (SE) und Rückstreuелеktronen (RE) wird ein Abbild der Probenoberfläche erzeugt (Topographiekontrast). Sekundärelektronen sind niedrigenergetische Elektronen, die definitionsgemäß eine kinetische Energie von weniger als 50 eV besitzen. Sekundärelektronen können beispielsweise Elektronen des Primärstrahls sein, die infolge inelastischer Zusammenstöße mit anderen Primärelektronen Energie verloren haben. Mit diesen Elektronen wird nur der oberflächennahe Bereich (einige Nanometer) der Probe untersucht. Werden diese Elektronen detektiert, erhält man eine im Wesentlichen morphologische Abbildung der Oberfläche. Rückstreuелеktronen sind hochenergetische Elektronen, die an den Atomen innerhalb der Probe gestreut und anschließend reflektiert bzw. von der Probe wieder emittiert wurden. Rückstreuелеktronen können ebenfalls zur Abbildung der Oberfläche herangezogen werden. Die Kontrastentstehung in einem REM beruht

auf der Abhängigkeit der SE- und RE-Ausbeute von der Neigung der abzubildenden Fläche zum Primärstrahl. Mit zunehmender Flächenneigung nimmt die Ausbeute der SE und RE zu, wodurch diese Flächen im Bild heller erscheinen. Die große Schärfentiefe ist darauf zurückzuführen, dass mit zunehmender Neigung einer Oberfläche auch mehr RE entstehen und die Probe verlassen können. Die Schärfentiefe und die flächenabhängige Emission der Elektronen führen zu dem dreidimensionalen Eindruck von REM-Bildern.

Neben dem Topographiekontrast gibt es aufgrund von Wechselwirkungsprozessen noch weitere Kontraste wie z.B. den Materialkontrast. Je nach mittlerer Ordnungszahl der im Probenbereich vorkommenden Elemente, werden die Elektronen aus unterschiedlichen Tiefen rückgestreut. Hierbei gilt: Je kleiner die Ordnungszahl, desto größer die Eindringtiefe der Elektronen im Material. Dementsprechend stärker ist die Absorption der rückgestreuten Elektronen auf dem Weg zurück zur Probenoberfläche. Somit erscheinen Bereiche mit Atomen hoher Ordnungszahl hell und Bereiche mit niedriger Ordnungszahl dunkel, was letztlich zum Materialkontrast führt. Auf diese Weise erhält man mit RE eine Abbildung der mittleren Elementverteilung. So werden je nach Fragestellung die energetisch unterschiedlichen Elektronen durch geeignete Detektoren diskriminiert und für die Untersuchung einer Probe verwendet.

Kapitel 3

Entwicklung von Instrumenten

3.1 Einführung

In diesem Kapitel werden Instrumente beschrieben, die im Rahmen dieser Dissertation für die Durchführung von Experimenten mit der Neutronenradiographie eingesetzt wurden. Teilweise wurden die Instrumente selber entwickelt und konstruiert. Die Instrumente im Einzelnen sind ein „ILL-Vakuumofen“ (3.2.1), ein Kanthal-Widerstandsofen (3.2.2), ein Hochtemperatur-Graphitofen (3.2.3), Graphittiegel (3.3) sowie ein Hochdruckautoklav (3.4). Der Hochtemperatur-Graphitofen wird zudem beschrieben in:

KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: High-temperature furnace for dynamic neutron radiography. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 3717-3721

3.2 Öfen

3.2.1 „ILL-Vakuumofen“

In den ersten Experimenten zur Bestimmung von Schmelzviskositäten wurde in der Neutronenradiographieanlage des Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay, Frankreich) ein vorhandener so genannter „ILL-Vakuumofen“ (Institut Laue Langevin, Grenoble, Frankreich) eingesetzt. Dieser Ofen ist in Abb. 3.1 am Messplatz in der Radiographie am LLB dargestellt. Der Ofen ist speziell für Experimente mit Neutronen konstruiert, d.h. er besteht aus neutronendurchlässigen Materialien. Die Heizbleche sind aus Niobium gefertigt. Mit dem Ofen können Temperaturen bis zu 2100 K erreicht werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass

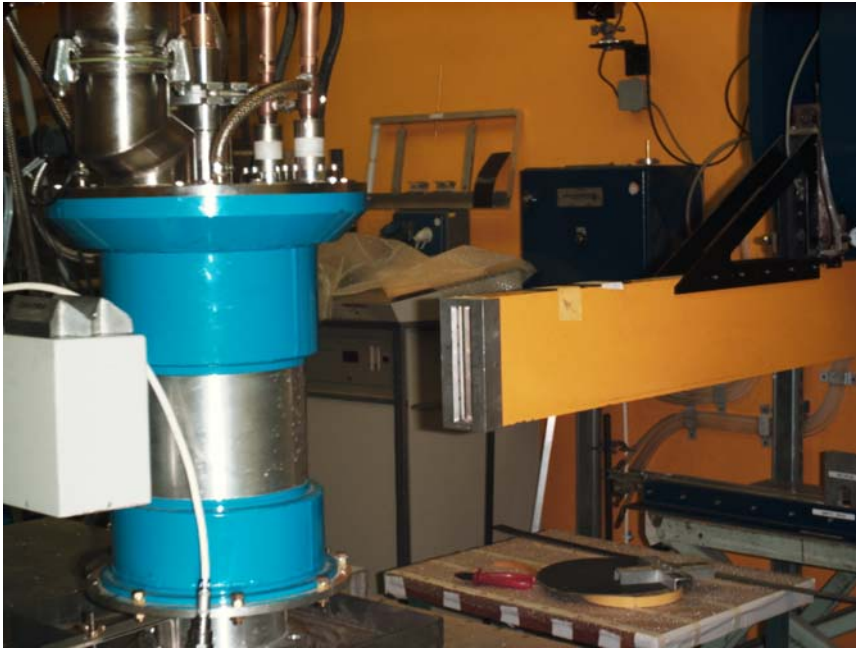


Abbildung 3.1: „ILL-Vakuumofen“ in der Neutronenradiographie am Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, Frankreich) mit Neutronenleiter (gelb) und Detektor (graues Gehäuse). Die Höhe des Ofens beträgt etwa 50 cm (Bayon et al. 2001).

dieser Ofen für die Durchführung von Experimenten zur Viskosität von Silikatschmelzen nicht geeignet war. Zum einen war der Zugang zur Probe während des Experiments nicht möglich, zum anderen sind unsere Proben teilweise aufgeschäumt, was die Zerstörung der kostspieligen Heizbleche zur Folge hatte. Auf die weitere Benutzung dieses Ofens wurde daher verzichtet. Stattdessen wurden von uns Kanthal-Widerstandsöfen entwickelt, die in der Handhabung wesentlich einfacher und robuster sind und eine sichere Durchführung von Schmelzexperimenten garantieren (3.2.2).

3.2.2 Kanthal-Widerstandsofen

In Abb. 3.2 ist ein Kanthal-Widerstandsofen gezeigt, der sich für die Durchführung von Schmelzexperimenten mit der Neutronenradiographie. Für die Konstruktion des Ofens wurden nur Materialien verwendet, die für Neutronen weitestgehend transparent sind. Der Ofen besteht hauptsächlich aus zwei koaxialen Keramikrohren und einer Heizspirale aus „Kanthal“. Das innere Keramikrohr, auf dem die Heizspirale aufgewickelt ist, besitzt einen Durchmesser von 50 mm und eine Länge von 300 mm. Der Raum zwischen den beiden Keramikrohren ist mit Keramikwolle ausgefüllt. Die Öffnungen des inneren Keramikrohres werden jeweils mit Stopfen aus Pyrophyllit verschlossen, um die thermische Abstrahlung während eines Ex-

periments zu verringern. Mit diesem Ofen können Temperaturen von etwa 1550 K erreicht werden. Um Experimente bei weitaus höheren Temperaturen durchführen zu können, wurde ein Graphit-Hochtemperaturofen entwickelt und konstruiert (3.2.3).



Abbildung 3.2: Kanthal-Widerstandsofen in der Neutronenradiographie am Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, Frankreich). Zu sehen sind auch der Neutronenleiter (gelb) und der Detektor (graues Gehäuse). Die Höhe des Ofens beträgt 30 cm (Kahle et al. 2003a).

3.2.3 Graphit-Hochtemperaturofen

Ein Graphit-Hochtemperaturofen, der Schmelzuntersuchungen bis zu einer Temperatur von 2300 K erlaubt, ist in Abb. 3.3 dargestellt. Sie zeigt den Ofen in der Radiographieanlage des LLB und eine Querschnittszeichnung. Der Ofen besteht im Wesentlichen aus einem Keramikrohr und zwei Graphitrohren. Das äußere luftundurchlässige Keramikrohr dient zur Verringerung der thermischen Abstrahlung und zur Verringerung des Luftaustausches im Inneren des Ofens. Das mittlere Graphitrohr wurde eingefügt, um das innere Graphitrohr, welches als Heizelement dient, vor der Oxidation zu schützen bzw. um diese zu verlangsamen. Das innere Rohr ist derart konstruiert, dass seine Wandstärke mit 3–4 mm in der Mitte etwas dünner als an den Enden ist, was eine etwa 15 cm lange Heizzone in der Mitte des Rohres bewirkt.

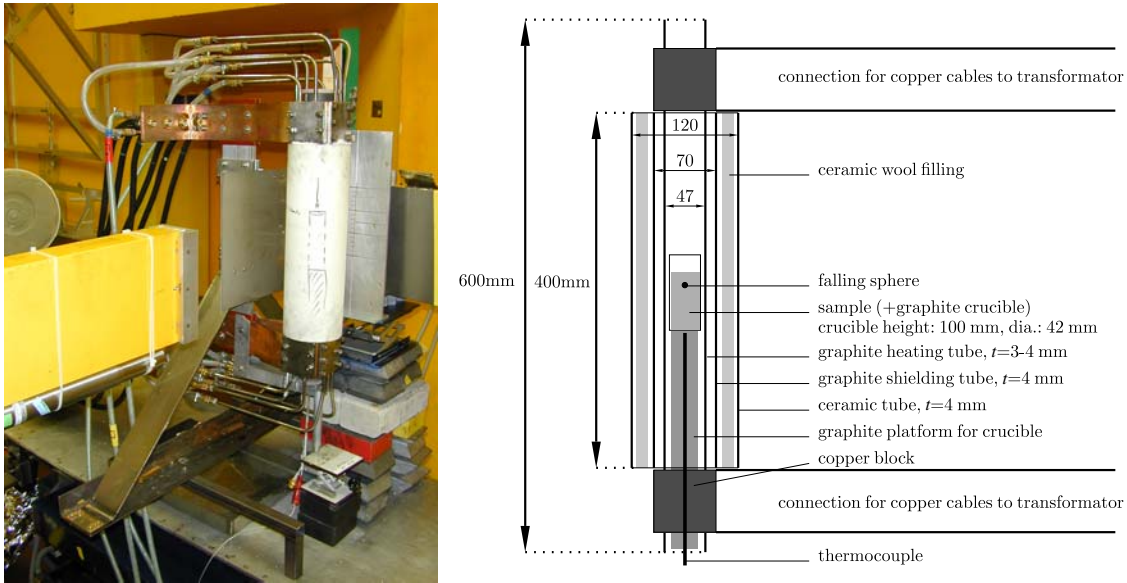


Abbildung 3.3: Graphit-Hochtemperaturofen. Links: Aufbau in der Neutronenradiographie am Laboratoire Léon Brillouin. Rechts: Ofen im Querschnitt (Kahle et al. 2003b).



Abbildung 3.4: Aufnahme des Inneren einer Kühlplatte mit Stegen, die den Fließweg des Wassers verlängern und somit die Kühlleistung vergrößern. Die Abmessungen der Platte betragen 8×8 cm².

Oxydierte und dadurch brüchig gewordene Graphitrohre können leicht ausgetauscht werden. Der Raum zwischen Keramik- und Graphitrohr ist mit keramischer Wolle gefüllt, um die thermische Abstrahlung nach außen so gering wie möglich zu halten. An den Enden wird der Ofen durch Scheiben aus Pyrophyllit verschlossen. Oben und unten am Graphitrohr befinden sich Anschlüsse für massive Kupferkabel zur Verbindung mit einem Transformator. Der Transformator liefert eine Leistung von 20 kW ($2000 \text{ A} \times 10 \text{ V}$ oder $1000 \text{ A} \times 20 \text{ V}$).

Zwischen Graphitrohr und Stromleitungen sind Kupferblöcke angebracht. Sie müssen während der Versuche gekühlt werden, um ein Schmelzen zu verhindern. Dazu wurden seitlich auf die Kupferblöcke Kühlplatten aufgeschraubt. Eine solche Kühlplatte ist in Abb. 3.4 gezeigt. Als Kühlmittel wird Wasser benutzt. Diese einfache, aber effektive Art der Kühlung ist ausreichend, um die Temperatur der Kupferblöcke während des Versuchs in etwa bei Raumtemperatur zu halten.

3.3 Graphittiegel

Als Material für die Schmelztiegel wurde Graphit verwendet. Zum einen ist Kohlenstoff aufgrund des geringen Absorptionsquerschnitts fast transparent für Neutronen. Der Streuquerschnitt des Kohlenstoffs ist mit 5.551 barn zwar relativ hoch (Tab. 2.1), was jedoch die Beobachtung des Kugelfalls in der Schmelze nicht hindert. Zum anderen werden die Graphitwände von den Schmelzen nicht benetzt, was die zerstörungsfreie Wiederverwendung von Probenkörper und Tiegel ermöglicht und außerdem kostensparend ist. Die Tiegel sind je nach Fertigung etwa 120 mm lang und besitzen einen Durchmesser im Bereich von 30–42 mm (Abb. 3.5). Im Laufe der durchgeführten Hochtemperaturversuche wurde auch ein Tiegel aus amorphem Kohlenstoff der Fa. Sigradur eingesetzt, der längere Standzeiten garantieren sollte. Es stellte sich jedoch heraus, dass dieser sehr teure Tiegel schnell oxidierte und somit nicht mehr eingesetzt werden konnte.



Abbildung 3.5: Aufnahme der zur Probenherstellung und in den Kugelfallexperimenten verwendeten Schmelztiegel. Links: Amorpher Kohlenstofftiegel der Fa. Sigradur. Rechts: Graphittiegel. Der Innendurchmesser des rechten Tiegels beträgt 39 mm und die Länge etwa 120 mm.

3.4 Hochdruckautoklav

Im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Silikatschmelzen“ wurde der Bau eines Hochdruckautoklavs für neutronenradiographische Experimente beantragt und genehmigt. Anwendungsgebiete dieses Autoklavs sind die Durchführung von Kugelfallexperimenten zur Viskositätsbestimmung von Schmelzen oder die Beobachtung von Schmelzprozessen unter Druck und Temperatur. Eine weitere Anwendung liegt in der Durchführung von Hochdrucksynthesen, wobei aufgrund des Innenvolumens von 8 l große Probenmengen synthetisiert werden können.

Abbildung 3.6 zeigt den Autoklav, der von der Fa. Dustec (Wismar) gefertigt wurde und das dazugehörige Steuerpult. Die Spezifikationen des Autoklavs sind wie folgt: maximal erreichbare Temperatur 1350 K bei einem Druck von 1 kbar. Das innere Volumen beträgt ca. 8 l (Innendurchmesser = 230 mm, Innentiefe = 200 mm). Als Druckübertragungsmedium wird Stickstoffgas benutzt, welches über einen Gasbooster bis zum Maximaldruck von 1 kbar komprimiert wird. Als Heizelement wird eine spiralförmige Heizwendel aus „Kanthal“



Abbildung 3.6: Links oben: Hochdruckautoklav. Die Durchstrahlrichtung der Neutronen liegt in Längsrichtung des Autoklavs. Die Abmessung des Autoklavs in dieser Richtung beträgt 1 m; das Gewicht liegt bei 400 kg. Rechts oben: Geöffneter Autoklav mit Sicht auf die Heizwendel. Unten: Steuerpult und Autoklav.

verwendet. Die Messung der Temperatur erfolgt über NiCr/Ni-Thermoelemente. Der äußere Stahlmantel ist wassergekühlt.

Bei der Konstruktion musste darauf geachtet werden, dass die Fenster in der Durchstrahlrichtung der Neutronen aus einem Material gearbeitet sind, welches für Neutronen transparent ist, sodass eine Beobachtung der Probe, z.B. für Kugelfallexperimente, gewährleistet ist. Gleichzeitig musste aber auch sichergestellt sein, dass die Fenster dem Druck standhalten, und somit ein sicherer Betrieb des Autoklavs gewährleistet ist. Für die Fenstermaterialien wurden zwei Varianten bereitgestellt: Aluminium- und Zirkoniumfenster. Sowohl Aluminium (Al) als auch Zirkonium (Zr) besitzen kleine Absorptions- und Streuquerschnitte für Neutronen (Tab. 2.1). Berechnungen ergaben, dass jeweils 6 cm starke Fensterscheiben aus beiden Materialien die Vorgaben erfüllen. Die Transparenz der Fenster für Neutronen unter Versuchsbedingungen wurde in einem Experiment in der Radiographie des LLB getestet. Hierbei wurde eine stark absorbierende Hafnium-Kugel, die sich in einer Glasprobe befand, zwischen die Al-Fenster gelegt. Der gesamte Aufbau wurde anschließend mit Neutronen durchstrahlt. Das Ergebnis der radiographischen Aufnahme ist in Abb. 3.7 zu sehen. Die Kugel hebt sich deutlich von der Probenumgebung ab, sodass die Eignung der Fenster hinsichtlich ihrer Transparenz für Neutronen gegeben ist.

Bei der Inbetriebnahme des Autoklavs stellte sich heraus, dass die Spezifikation von 1350 K bei 1 kbar im Moment leider nicht erreicht wird. Die separate Einstellung der maximalen Temperatur und des maximalen Drucks ist dagegen problemlos möglich. Die Ursache

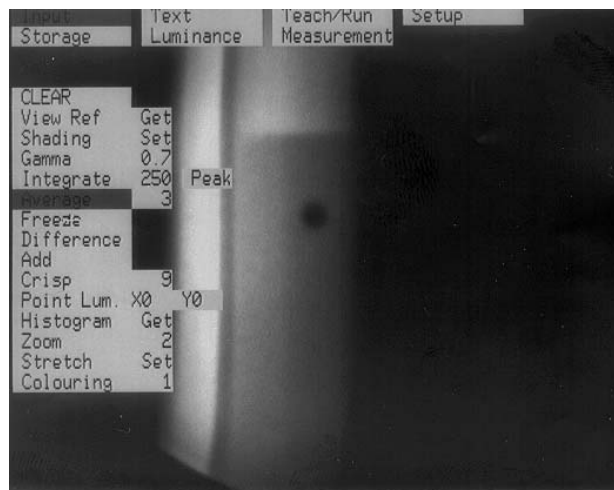


Abbildung 3.7: Neutronenradiographische Testaufnahme einer Hafnium-Kugel, die sich in einer Glasprobe zwischen zwei Fenstern (Dicke: 2×6 cm) aus Aluminium befindet. Dieser Test macht deutlich, dass die Beobachtung der Kugel bzw. die Transparenz der Fenster im Neutronenstrahl auch bei 12 cm starken Fenstern gegeben ist.

hierfür liegt in der zu starken Wärmeabführung des Autoklavs bei erhöhtem Druck durch Konvektion. Der zusätzliche Einbau einer Isolierung aus Keramik führte bislang nicht einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit des Autoklavs. Momentan werden folgende p, T -Paare erreicht: wird ein Druck von 1 kbar eingestellt, ist die Temperatur begrenzt auf etwa 800 K. Auf der anderen Seite, bei einer vorgegebenen Temperatur von 1300 K, liegt der maximal erreichbare Druck bei 150 bar.

Kapitel 4

Schmelzuntersuchungen mit Neutronenradiographie

4.1 Einführung

In diesem Kapitel wird anfangs kurz auf die Viskosität von Silikatschmelzen eingegangen (4.2). Anschließend folgt eine Beschreibung von Kugelfallexperimenten. Dabei wird zunächst der Aufbau und die Durchführung eines typischen Kugelfallexperiments zur Bestimmung der Viskosität einer Schmelze dargelegt (4.3). Es folgt eine Beschreibung der Experimente zur Anwendung des Faxén-Korrekturfaktors in Kugelfallexperimenten (4.4) sowie ein Vergleich eines neutronenradiographischen Experiments mit Finite-Differenzen-Rechnungen zur Schmelzdynamik von zwei Schmelzen (4.5). Den Schluss bildet ein Abschnitt, in dem weitere Experimente mit der Neutronenradiographie zum Auftreten von Konvektion in Schmelzen und zur Visualisierung von Mineralphasen erläutert werden (4.6). Abgesehen von Abschnitt 4.5, in dem die durchgeführten Finite-Differenzen-Rechnungen erstmals vorgestellt werden, fasst dieses Kapitel folgende Veröffentlichungen zusammen und ergänzt sie gegebenenfalls durch neue Informationen:

BAYON, G ; WINKLER, B ; KAHLE, A ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P:
Application of dynamic neutron imaging in the earth sciences to determine viscosities and densities of silicate melts. In: *Nondestructive Testing and Evaluation* 16 (2001), S. 287-296

KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B: Is Faxén's correction function applicable to viscosity measurements of silicate melts with the falling sphere method? In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 112 (2003), S. 203-215

KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: High-temperature furnace for dynamic neutron radiography. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 3717-3721

4.2 Silikatschmelzen

Rheologische Eigenschaften von Schmelzen sind ein wichtiger Parameter zur Beschreibung von Transportprozessen in der Vulkanologie (Carroll und Holloway 1994; Stebbins et al. 1995). Insbesondere die Viskosität von Schmelzen spielt eine bedeutende Rolle bei der Differenziation nicht nur der Erde, sondern auch anderer Planeten. Beispielsweise ist die Viskosität von eisenhaltigen Schmelzen für das Verständnis der Kernbildung sowie für Konvektionsphänomene innerhalb der Erde wichtig (Stixrude und Brown 1998). Allerdings ist es aufgrund der starken Abhängigkeit der Viskosität von Temperatur und Zusammensetzung schwierig, Transportprozesse, in denen die Viskosität eine Rolle spielt, vorherzusagen und zu modellieren. So kann die Viskosität zwischen Superliquidusbedingungen und Glasübergang um mehr als zehn Größenordnungen variieren (Richet und Bottinga 1995). Beim Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) z.B. ändert sich die Viskosität im Bereich 1400–2300 K von etwa 10^{14} auf 10^2 Pa s. Ähnlich starke Abhängigkeiten der Viskosität existieren auch bei der Zusammensetzung von Silikatschmelzen. So ist die Viskosität von SiO_2 bei 1500 K um zehn Größenordnungen größer als die von Diopsid ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$). Die Druckabhängigkeit der Viskosität ist dagegen, zumindest für Drücke, die für die Erdkruste relevant sind, nicht sehr ausgeprägt (Dingwell 1998). Im Gegensatz zur Temperaturabhängigkeit kann die Druckabhängigkeit der Viskosität sowohl positiv als auch negativ sein (Brearley et al. 1986). So nimmt die Viskosität für Diopsid mit steigendem Druck zu und für Anorthit ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) ab (Wolf 1995). Ferner sind in einer Schmelze generell fluide Komponenten (z.B. H_2O , CO_2) gelöst, die einen starken Einfluss auf die Viskosität haben (Carroll und Holloway 1994). Außerdem sind Schmelzen üblicherweise nicht homogen, sondern mit Kristalliten und Blasen durchsetzt, die bei einer Modellierung ihres Transportverhaltens berücksichtigt werden müssen (Sparks 1978). Um das Verhalten von inhomogenen Silikatschmelzen bei Transportprozessen im Erdmantel besser zu verstehen, ist es notwendig Schmelzeigenschaften unter extrem hohen Temperaturen und Drücken zu messen. Da diese Bedingungen in einem Experiment schwer zu realisieren sind, beschränken sich die Untersuchungen zur Viskosität meist auf homogene und nichtvolatilhaltige Schmelzen bei Raumdruck und hohen Temperaturen (Scarfe et al. 1987; Richet und Bottinga 1995).

4.3 Kugelfallexperimente

In dieser Arbeit wird erstmals eine Methode zur Bestimmung der Viskosität von Schmelzen mithilfe der Neutronenradiographie vorgestellt. Diese Methode kombiniert die Neutronenradiographie, d.h. die Echtzeitmessung der positionsabhängigen Absorption von Neutronen (vgl. 2.4), mit der Kugelfalltechnik. Mittels Neutronenradiographie kann die Bewegung einer Kugel in einer Schmelze in situ und in Echtzeit beobachtet werden. Die Kugelfalltechnik wird heutzutage z.B. in Verbindung mit Synchrotronstrahlung eingesetzt, um die Viskosität von Schmelzen unter hohem Druck und hoher Temperatur zu bestimmen (Kanzaki et al. 1987). Ein wesentlicher Vorteil der Neutronenradiographie ist, dass sehr große Volumina durchleuchtet werden können. Prinzipiell könnten große Volumina auch mit harter Röntgenstrahlung durchleuchtet werden. Derartige Experimente sind aber nicht bekannt. Im Vergleich mit Kugelfallversuchen mit Synchrotronstrahlung, in denen der Kugelfallweg nur etwa 1–4 mm beträgt (Kanzaki et al. 1987; Dobson et al. 1996), wird in unseren Experimenten ein Fallweg von mehr als 80 mm erreicht. Diese lange Strecke, resp. ein Probenvolumen von mehr als 90 cm³, ermöglichen es, die Kugelfallgeschwindigkeit mit einer Genauigkeit von etwa 0.05% zu messen. Auch wird der Einfluss der Behälterwände auf die Bewegung einer Kugel durch ein kleineres Verhältnis von Kugel- zu Tiegeldurchmesser verringert.

Voraussetzung für die Durchführung von Kugelfallversuchen ist die Transparenz aller Materialien im Neutronenstrahl mit Ausnahme der Kugel. Als Kugelmateriale wurden Hafnium, Tantal, Erbium und Gadolinium verwendet. Diese besitzen einen hohen Absorptionsquerschnitt (Tab. 2.1) und einen hohen Schmelzpunkt. Die Wirkung des hohen Absorptionsquerschnitts vom Hafnium ist aus Abb. 4.1 ersichtlich, in der Aufnahmen eines typischen Kugelfallexperiments mit der Neutronenradiographie gezeigt sind. Die Hafnium-Kugel hebt sich deutlich vor dem Hintergrund der Schmelze ab. Solche Kugelfallaufnahmen sind die Basis der Bestimmung der Kugelfallgeschwindigkeit. Abbildung 4.2 zeigt typische Fallkurven für Kugeln.

Die Bestimmung der Geschwindigkeit einer Kugel erfolgte mittels `WINanalyze` (automatic motion analysis, version 1.4/2d), einem Programm der Fa. Mikromak, das es erlaubt, die Bewegung einer Kugel automatisch zu verfolgen. In Abb. 4.3 ist das Monitorbild dieser Software zu sehen. Ist die Geschwindigkeit bekannt, wird mittels des Stokes'schen Gesetzes die Viskosität η berechnet, die durch folgende Gleichung gegeben ist (Stokes 1851):

$$\eta = \frac{2 g r^2 (\rho_{\text{Kugel}} - \rho_{\text{Schmelze}})}{9 v} C . \quad (4.1)$$

In Gl. 4.1 sind g die Erdbeschleunigung, r der Kugelradius, ρ_{Kugel} und ρ_{Schmelze} die Dichten der Kugel, resp. der Schmelze und v die gemessene Fallgeschwindigkeit der Kugel. Der Faktor C ,

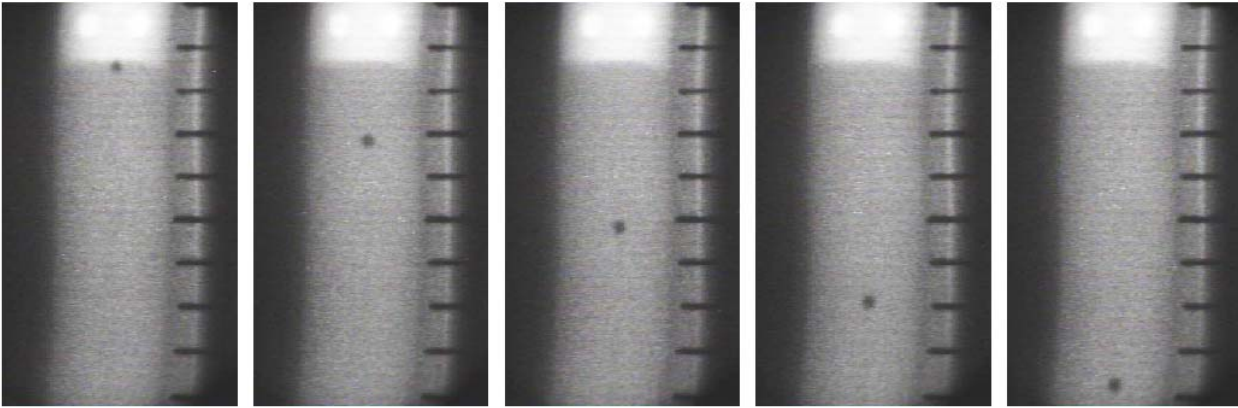


Abbildung 4.1: Typische Kugelfallaufnahmen mit Neutronenradiographie bei 1400 K. Der Durchmesser der Hafnium-Kugel beträgt 3 mm und die Dauer des Kugelfalls 10 min. Die Probe ist ein Silikatglas (N-KF9) der Fa. Schott (Tab. 4.1). Der Abstand der horizontalen Teilstriche beträgt 10 mm. Aufgrund des hohen Absorptionsquerschnitts des Hafniums ist die Kugel deutlich zu erkennen, sodass sie auf dem Weg durch die Schmelze verfolgt werden kann (Kahle et al. 2003b).

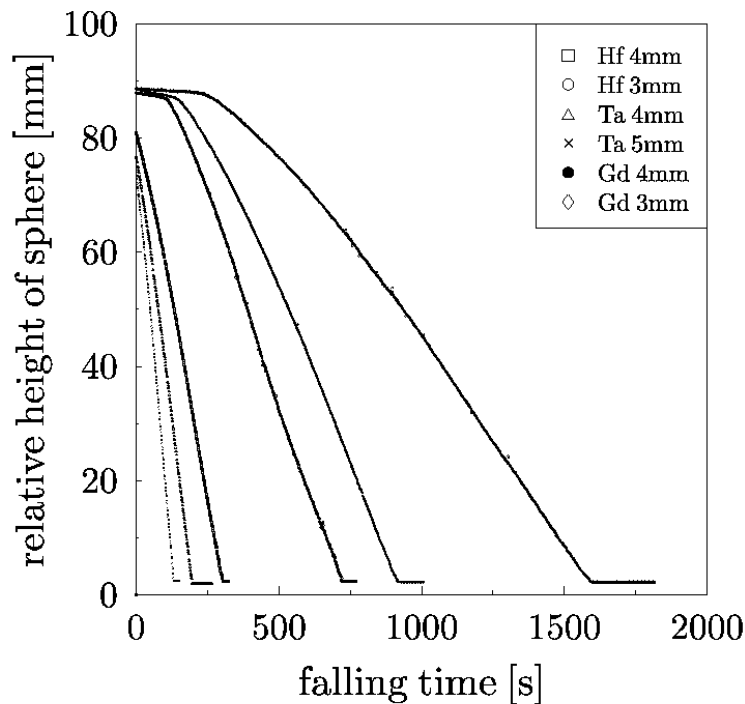


Abbildung 4.2: Fallkurven verschiedener Kugeln. Die Steigung der Kurven stellt die Geschwindigkeit dar (Kahle et al. 2003b).

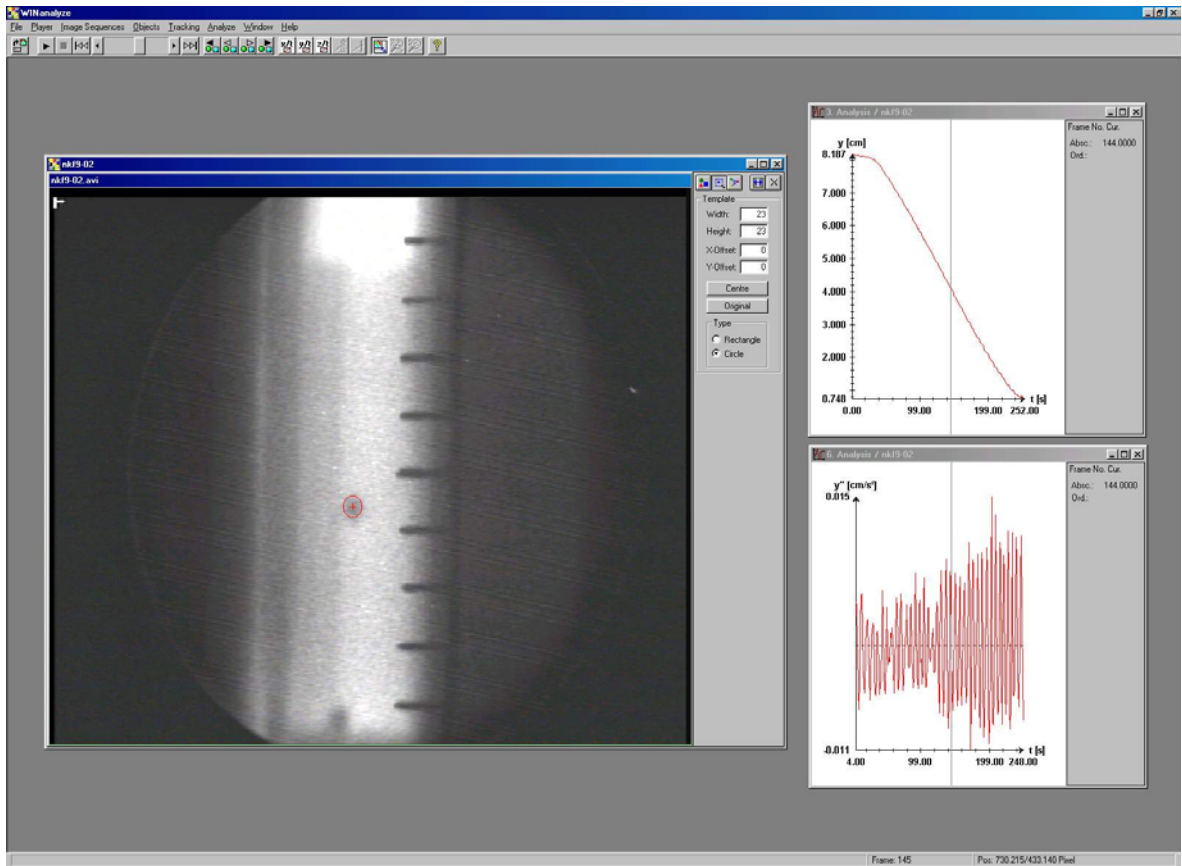


Abbildung 4.3: Auswertung eines Kugelfallversuchs mit dem Programm WINalyze. Monitorbild des Programms mit einer radiographischen Kugelfallaufnahme und zwei Diagrammen. Rechts oben ein Weg-Zeit-Diagramm für einen Kugelfall; rechts unten die Abweichung des Kugelfalls von der Vertikalen.

der in Abschnitt 4.4 ausführlich behandelt wird, berücksichtigt den Einfluss der Behälter- oder Tiegelwände auf die Bewegung einer Kugel.

Das Stokes'sche Gesetz beruht auf folgenden Annahmen: Die Bewegung der Kugel ist gleichmäßig und frei von Beschleunigung; zwischen Kugel und Flüssigkeit herrscht kein Gleiten, d.h. der im Kontakt mit der Kugel stehende Flüssigkeitsfilm bewegt sich mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Kugel; die Strömungsverhältnisse um die Kugel sind laminar; die Flüssigkeit ist unendlich ausgedehnt; die Kugel ist starr (Bacon 1936).

4.4 Faxén-Korrekturfaktor

Die Anwendung des Stokes'schen Gesetzes zur Bestimmung der Viskosität einer Flüssigkeit oder Schmelze setzt voraus, dass die Schmelze, in der sich eine Kugel bewegt, unendlich ausgedehnt ist, also keine Randeffekte auftreten. Da die Schmelze üblicherweise von einem Behälter umgeben ist, kann diese Bedingung bei der Durchführung von Kugelfallexperimenten nicht erfüllt werden. Daher wird der Korrekturfaktor C in Gl. 4.1 eingeführt, der den Einfluss einer Behälterwand auf die Bewegung einer Kugel bzw. auf den Widerstand, den sie in einer Flüssigkeit erfährt, korrigiert. Eine Übersicht über experimentelle Studien hinsichtlich des Wandeffekts und diverse Korrekturfaktoren geben De Kee und Chhabra (2002). Die in der Praxis (Kushiro 1978; Dingwell und Mysen 1985; Brearley et al. 1986; Brearley und Montana 1989; Persikov et al. 1990; White und Montana 1990; Baker 1995; LeBlanc und Secco 1995; Scaillet et al. 1996; Holtz et al. 1999; Mori et al. 2000; Suzuki et al. 2002) fast ausschließlich verwendete Korrekturfunktion, ist die theoretisch hergeleitete von Faxén (Faxén 1921; Faxén 1923)

$$C = 1 - 2.104 (d/D) + 2.09 (d/D)^3 - 0.95 (d/D)^5, \quad (4.2)$$

in der d den Kugel- und D den Behälterdurchmesser darstellen. Die Faxén-Korrekturfunktion wurde unter der Annahme entwickelt, dass das d/D -Verhältnis verglichen mit eins hinreichend klein und die Reynolds-Zahl Re ($Re = dv\rho_{\text{Schmelze}}/\eta$, mit d Kugeldurchmesser, v Kugelgeschwindigkeit, ρ_{Schmelze} Dichte der Schmelze und η Viskosität), die das Verhältnis von Trägheits- zu Reibungskräften beschreibt, gegen null tendiert.

Die Anwendbarkeit der Faxén-Funktion wurde durch Kugelfallversuche beispielsweise in wässrigen Polymerlösungen und Newton'schen Ölen bestätigt (Chhabra et al. 1981). Hingegen ist bisher keine Arbeit bekannt, in der der Korrekturfaktor für eine Silikatschmelze auf Anwendbarkeit geprüft wurde. Dennoch beschreiben die im vorigen Absatz genannten Arbeiten ausnahmslos Untersuchungen an Silikatschmelzen unter Einsatz der Faxén-Korrekturfunktion!

Die Neutronenradiographie eignet sich aufgrund der Durchleuchtung von großen Proben und Echtzeituntersuchungen dazu, Versuche mit einer Silikatschmelze zur Anwendbarkeit des Faxén-Korrekturfaktors durchzuführen. Als Probe wurde ein Glas (Handelsname N-KF9, Fa. Schott, Mainz) von optischer Qualität benutzt, welches transparent, homogen und frei von Blasen war (Tab. 4.1).

Die Durchleuchtung großer Proben erlaubt es, Tiegel zu benutzen, die unterschiedliche Durchmesser aufweisen, sodass in einem Kugelfallexperiment unterschiedliche d/D -Verhältnisse erreicht werden. Dies wird aus Abb. 4.4 deutlich, in der neben der Sequenz eines Kugelfallversuchs in einem Tiegel mit zwei verschiedenen Durchmessern (also einer

Tabelle 4.1: Mikrosondenanalyse der Zusammensetzung des N-KF9-Glases.

Oxid	SiO ₂	Na ₂ O	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃
Gew. %	73.33(43)	19.28(34)	5.11(30)	2.05(7)	0.27(3)

Stufe) der entsprechende Tiegel im Querschnitt gezeigt ist. Insgesamt wurden Kugelfallversuche in Tiegeln mit zwei, einer und ohne Stufen durchgeführt. Entsprechende erkaltete Proben sind in Abb. 4.5 gezeigt. Kugelfallkurven für zwei verschiedene Kugeln, die in einem Tiegel ohne Stufen fallen, sind in Abb. 4.6 dargestellt. Wie erwartet fallen beide Kugeln – abgesehen von Anfang und Ende – mit einer konstanten Geschwindigkeit. Aus der Steigung der Kurve kann die Geschwindigkeit v mittels `WINalyze` und anschließend die Viskosität mit Gl. 4.1 bestimmt werden. Wird aber ein Tiegel mit einer Stufe benutzt, so vergrößert sich, sobald die fallende Kugel die Höhe der Stufe erreicht, das d/D -Verhältnis, und somit der Einfluss der Wand auf die Bewegung der Kugel. Dies ruft eine Geschwindigkeitsänderung hervor, die Kugel fällt im unteren Bereich langsamer (Abb. 4.7).

Aus den gemessenen Fallgeschwindigkeiten ober- und unterhalb der Stufe ergeben sich

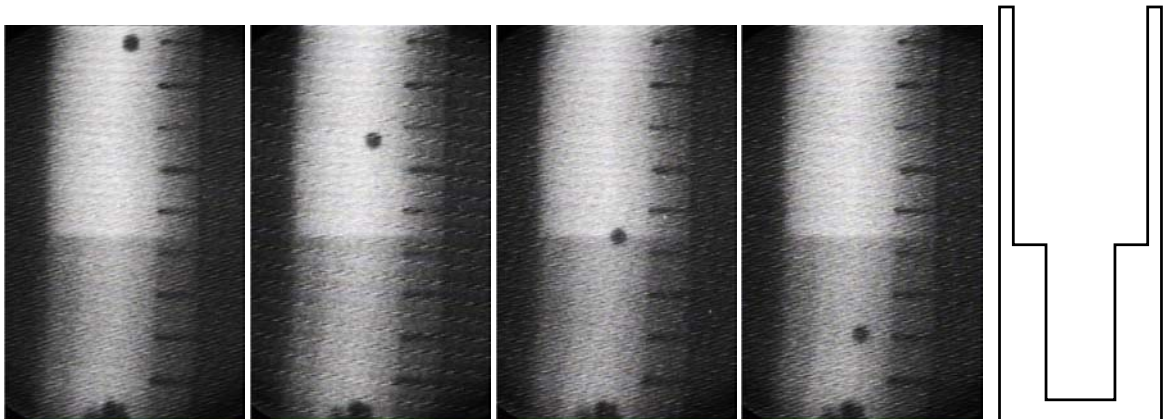


Abbildung 4.4: Neutronenradiographische Aufnahme eines Kugelfalls in einem Tiegel mit einer Stufe bei 1055 °C. Die Probe ist eine Silikatschmelze (N-KF9, Tab. 4.1). Die Skizze rechts zeigt den Stufentiegel im Querschnitt. Der obere Tiegeldurchmesser beträgt 39 mm, der untere 20 mm. Der Durchmesser der Gadolinium-Kugel ist 3.97 mm; die Fallzeit beträgt ca. 7 min. Der untere Teil des Tiegels erscheint aufgrund höherer Absorption und Streuung, verursacht durch die stärkere Tiegelwand, dunkler als der obere. Am Boden sind weitere Kugeln zu sehen, die in vorangegangenen Versuchen verwendet wurden. Abstand der horizontalen Teilstriche 10 mm (Kahle et al. 2003a).

also zwei anscheinend verschiedene Schmelzviskositäten, die durch Anwendung des Korrekturfaktors in Gl. 4.2 einen einzigen Wert ergeben sollten. Überraschenderweise ergaben sich für den oberen und unteren Bereich zwei deutlich voneinander verschiedene Viskositäten, und zwar war die im unteren Bereich gemessene deutlich kleiner als die im oberen. Abbildung 4.8 zeigt die theoretische Geschwindigkeit (gestrichelt dargestellt), mit der die Kugel im unteren Bereich hätte fallen müssen, damit die korrigierten Viskositäten übereinstimmen. Die Diskrepanz zwischen der tatsächlichen und theoretischen Geschwindigkeit beträgt 29 %. Wäre die Korrektur nach Faxén weniger stark, wäre eine bessere Übereinstimmung der Viskositäten erzielt worden. Da dieses Verhalten bei allen Kugeln zu beobachten war, wird auf eine Überkompensation der Viskositäten bei Anwendung von Gl. 4.2 geschlossen. Die Daten aller Versuche sind im Überblick in den Abb. 4.9 und 4.10 dargestellt. Zusätzlich eingezeichnet ist auch eine Referenzkurve von N-KF9-Daten (Fa. Schott, Mainz) zum Vergleich der Viskositäten. Abbildung 4.9 zeigt einzelne nicht korrigierte Viskositätsdaten. Da fast alle Viskositäten wie erwartet oberhalb der Referenzkurve liegen, ist davon auszugehen, dass ein Wandeffekt vorliegt und die Daten somit zu korrigieren sind. Korrigierte Viskositäten sind in Abb. 4.10 aufgetragen. Aus dieser Graphik ist ersichtlich, dass erstens die Viskositäten, die aus Tiegelbereichen unterhalb der Stufen gewonnen wurden, unter denen liegen, die aus oberen Bereichen erhalten wurden, und zweitens, dass alle Daten unterhalb der Referenzkurve liegen. Der Vergleich mit den Referenzdaten liefert einen zweiten unabhängigen Beleg dafür, dass bei einer weniger starken Datenkorrektur die Übereinstimmung der Viskositäten



Abbildung 4.5: Aufnahme der erkalteten Proben zur Anwendung des Faxén-Korrekturfaktors. Das Probenmaterial besteht aus N-KF9-Glas. Links eine Probe mit zwei Stufen, rechts eine mit einer Stufe.

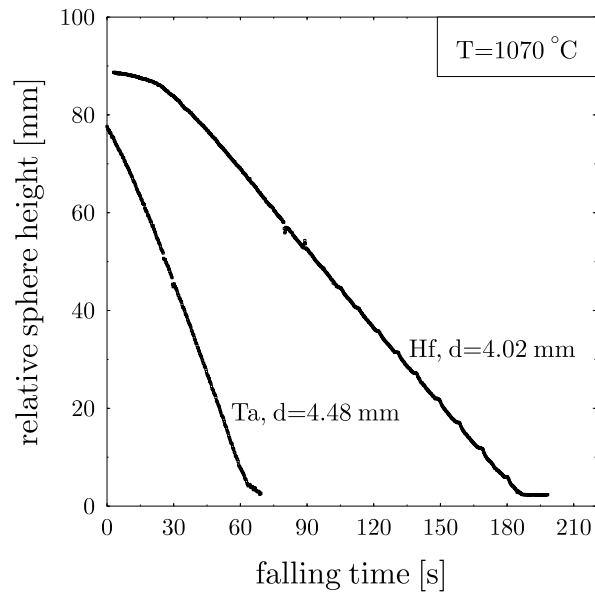


Abbildung 4.6: Fallkurven für zwei Kugeln, die in einem stufenlosen Tiegel durch eine N-KF9-Silikatschmelze fallen (Kahle et al. 2003a).

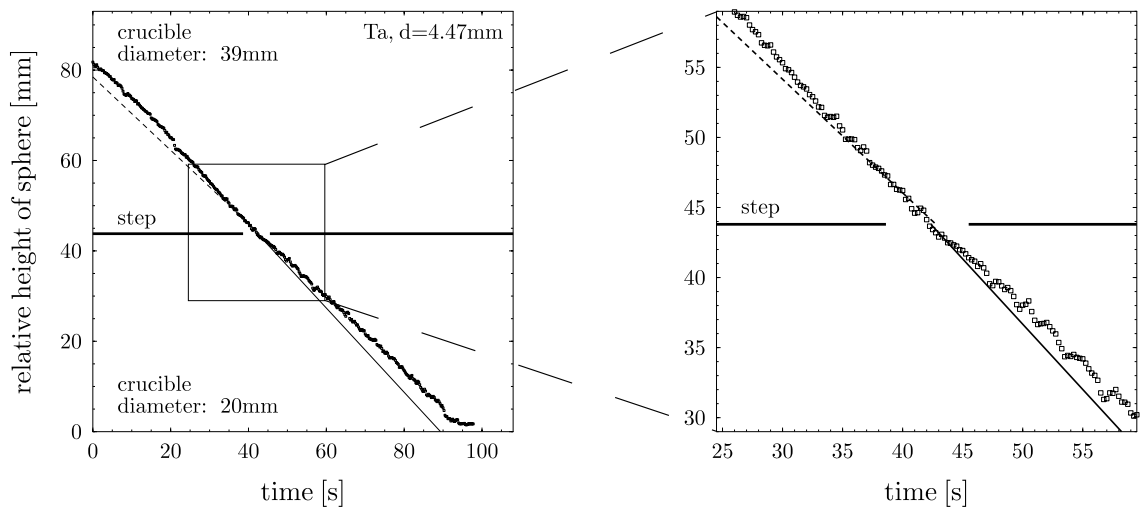


Abbildung 4.7: Fallkurve einer Tantal-Kugel in einem Tiegel mit einer Stufe (N-KF9, 1055 °C). Die Höhe der Stufe sowie Tiegel- und Kugeldurchmesser sind angezeigt. Rechts ist der Übergangsbereich in Höhe der Stufe vergrößert dargestellt. Die Fallkurve weist auf Höhe der Stufe eine Krümmung auf. Die durchgezogene Gerade oberhalb der Stufe ist eine Anpassung an die Datenpunkte oberhalb der Stufe, die gestrichelte Gerade ist eine Anpassung an die Datenpunkte unterhalb der Stufe. Der Knick der Geraden an der Stufe macht den Einfluss des veränderten Tiegeldurchmessers auf die Fallgeschwindigkeit deutlich (Kahle et al. 2003a).

größer wäre.

Es lässt sich festhalten, dass die Faxén-Korrektur den Wandeffekt auf die Bewegung einer Kugel, und damit auf die Viskositäten (zumindest bei den Bedingungen, die in unseren Experimenten herrschten) überkompensiert. Es stellt sich daher die Frage, ob die in der Vergangenheit mit der Kugelfalltechnik gemessenen und unter anschließender Anwendung von Gl. 4.2 „korrigierten“ Viskositäten in der Regel nicht systematisch zu niedrig sind. Die in dieser Studie erzielten Ergebnisse lassen diesen Schluss zu; die Größenordnung dürfte bei etwa 10–15 % liegen. Dieses Ergebnis ist für solche Experimente von Bedeutung, in denen Viskositäten mit der Kugelfalltechnik bestimmt wurden und werden.

Die Ursache, weshalb der Faxén-Korrekturfaktor für Silikatschmelzen nicht geeignet zu sein scheint, konnte bislang nicht geklärt werden. Es lässt sich vermuten, dass die alleinige Beschreibung des Wandeffekts in Abhängigkeit vom d/D -Verhältnis nicht ausreichend ist. Auch könnte die Annahme, dass eine laminare Strömung vorherrscht, wenn die Re -Zahl klein gegen eins ist, nicht uneingeschränkt zutreffen, sodass die tatsächlichen Strömungsverhältnisse von

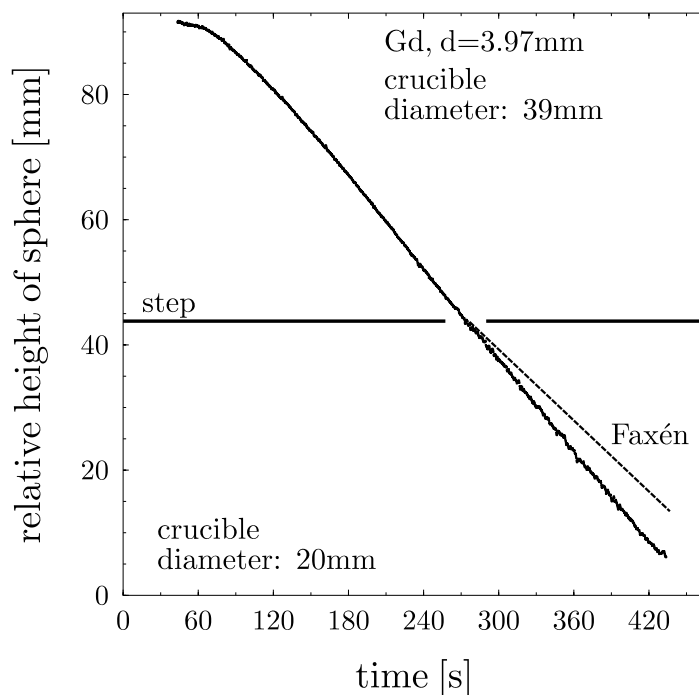


Abbildung 4.8: Fallkurve einer Gadolinium-Kugel in einem Tiegel mit einer Stufe (N-KF9, 1055 °C). Die Höhe der Stufe ist angezeigt. An dieser Stelle ist die Kurve gekrümmt. Die gestrichelte Linie stellt eine theoretische Geschwindigkeit dar, mit der die Kugel hätte fallen müssen, damit sich nach Anwendung von Gl. 4.2 eine mit dem oberen Bereich übereinstimmende Viskosität ergibt (Kahle et al. 2003a).

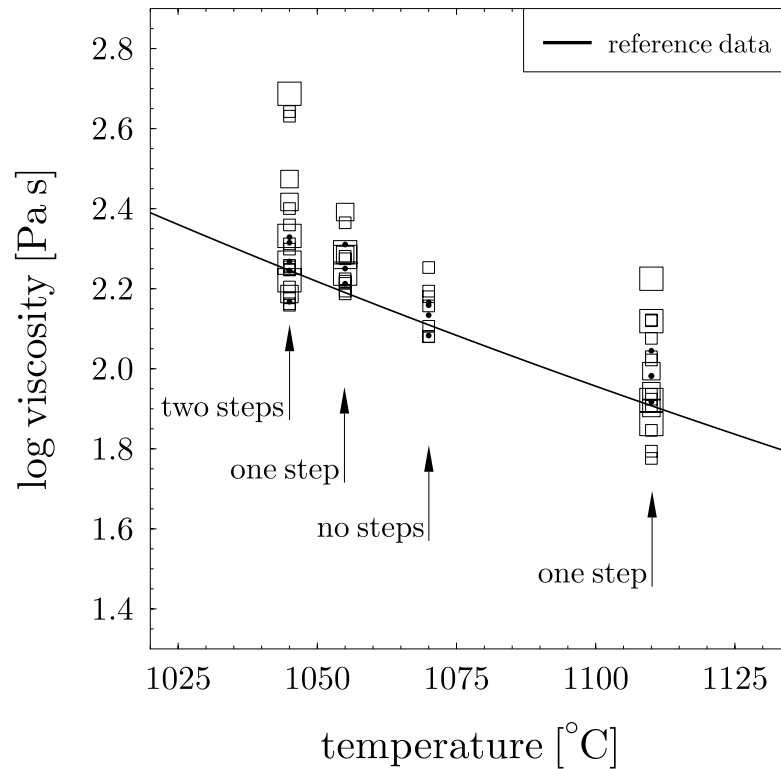


Abbildung 4.9: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der N-KF9-Schmelze. Die Datenpunkte kennzeichnen einzelne nicht korrigierte Viskositäten. Je kleiner die Punkte, desto kleiner das d/D -Verhältnis der einzelnen Kugel. Die Linie repräsentiert N-KF9-Viskositäten, die mit einem Rotationsviskosimeter gemessen und von der Fa. Schott (Mainz) bereitgestellt wurden.

den angenommenen abweichen. Die Auftragung von Viskositäten auf einer logarithmischen Skala über mehrere Größenordnungen (wie sie in der Praxis üblich ist), erklärt zumindest, dass die Überkompensation von Viskositäten durch den Faxén-Korrekturfaktor bisher nicht entdeckt worden ist.

Die Neutronenradiographie empfiehlt sich für die Aufstellung eines neuen empirischen Korrekturfaktors aufgrund von Echtzeitexperimenten und der Möglichkeit der Durchleuchtung von großen Proben als eine zweckmäßige Methode. Die Aufstellung eines solchen Korrekturfaktors wurde jedoch in dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

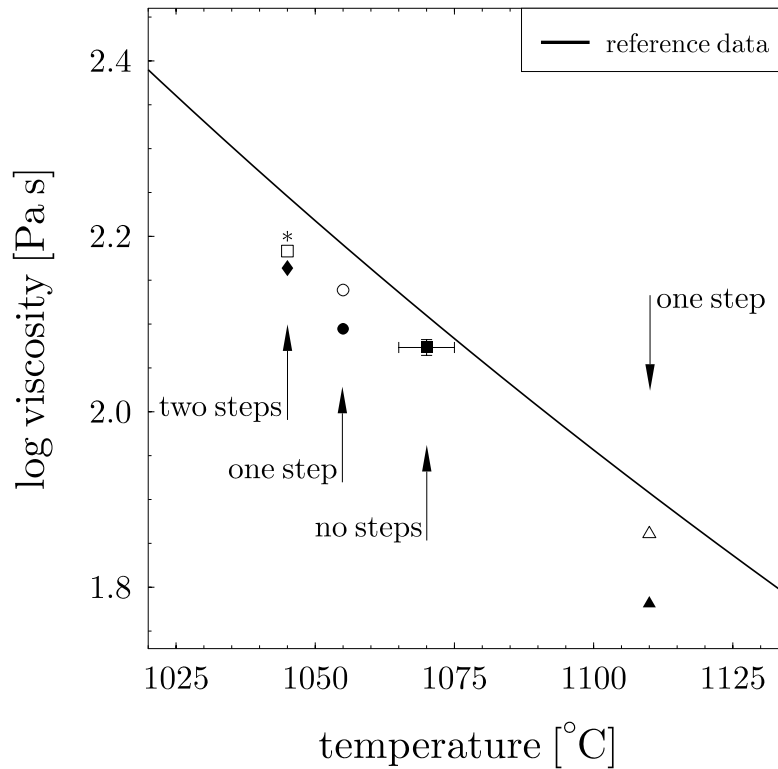


Abbildung 4.10: Temperaturabhängigkeit der Viskosität der N-KF9 Schmelze. Die Datenpunkte zeigen die durchschnittliche mit Gl. 4.2 korrigierte Viskosität ermittelt aus Experimenten mit bis zu zwölf Kugeln. Entsprechend der Anzahl der Stufen in einem Tiegel, ergeben sich eine Viskosität für den Tiegel ohne Stufen, zwei Viskositäten für den Tiegel mit einer Stufe und drei Viskositäten für den Tiegel mit zwei Stufen. Die Viskositäten für den oberen (unteren) Bereich der Tiegel mit einer Stufe sind gekennzeichnet durch den offenen (gefüllten) Kreis und durch das offene (gefüllte) Dreieck. Im Fall des Tiegels mit zwei Stufen sind die Viskositäten für den oberen (mittleren, unteren) Bereich mit einem Stern (offenen Quadrat, gefüllten Diamanten) bezeichnet. Die Linie repräsentiert N-KF9-Viskositäten, die mit einem Rotationsviskosimeter gemessen und von der Fa. Schott (Mainz) bereitgestellt wurden (Kahle et al. 2003a).

4.5 Dynamik von Schmelzen mit Neutronenradiographie und Finite-Differenzen-Rechnungen

4.5.1 Einführung

In diesem Abschnitt wird ein neutronenradiographisches Experiment zur Dynamik von Schmelzen mit Finite-Differenzen-Rechnungen verglichen. Während die Neutronenradiographie schon in Abschnitt 2.4 beschrieben wurde, wird die Methode der finiten Differenzen (FDM) in 4.5.2 kurz umrissen. Es folgt eine Beschreibung der Experimente (4.5.3) sowie eine Diskussion der Ergebnisse (4.5.4). Zunächst jedoch einige einführende Bemerkungen zur Problemstellung dieser Untersuchungen.

Im Erdmantel kommt es häufig vor, dass unterschiedliche Schmelzen miteinander in Kontakt kommen und sich vermischen (engl. magma mixing) oder ineinander falten bzw. verweben (engl. magma mingling) (Bacon 1986; Schmeling 1988; Snyder 1997). Da die direkte Beobachtung solcher Vorgänge nicht möglich ist, bedient man sich Experimenten mit Analogmaterialien (Cruden et al. 1995). Beispielsweise wurden Versuche mit einer Mischung aus Ethylzellulose in Benzylalkohol und Polydimethylsiloxanen durchgeführt, die – bei Raumtemperatur – miteinander in Kontakt gebracht wurden, um die Entwicklung von diapirischen Strukturen nachzuahmen (Weinberg und Schmeling 1992; Cruden et al. 1995). Die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Experimenten mit Analogmaterialien auf reale geophysikalische Vorgänge ist fragwürdig, da diese Materialien verglichen mit Silikatschmelzen andere Eigenschaften aufweisen. Eigenschaften wie Viskosität und Dichte nehmen in dieser Hinsicht eine Schlüsselstellung ein (Snyder 1997). Ist die Viskosität von Polymerlösungen – zumindest bei hoher Temperatur – ähnlich niedrig wie die von Silikatschmelzen, sind z.B. die Dichten von Silikatschmelzen deutlich höher als die von Polymerlösungen. Insgesamt ergibt sich daraus, dass es wünschenswert wäre, eine Methode zu haben, bei der auf Analogmaterialien verzichtet und stattdessen Silikatschmelzen verwendet werden könnten. Aus den bisherigen Erkenntnissen der Experimente mit Neutronenradiographie (vgl. die Abschnitte 4.3 und 4.6.1) lässt sich folgern, dass die Neutronenradiographie eine geeignete Methode zur Untersuchung der Dynamik von Schmelzen darstellen kann, da mit ihr Proben von 100 cm^3 bei hoher Temperatur durchleuchtet werden können.

4.5.2 Finite-Differenzen-Methode

Die Methode der finiten Differenzen (FDM) ist ein Diskretisierungsverfahren zur numerischen Lösung von Differentialgleichungen (Knothe und Wessels 1992;

Tabelle 4.2: Mikrosondenanalyse der chemischen Zusammensetzung des LF-5-Glases in Gew. %.

SiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	PbO	As ₂ O ₃	Total
53.51(28)	6.84(9)	4.86(15)	35.36(21)	0.24(4)	100.81(27)

Rieg und Hackenschmidt 2000). Benachbarte Methoden sind die Finite-Element-Methode (FEM) und die Randelementmethode (REM), die jedoch in dieser Arbeit nicht benutzt wurden. Zur Anwendung kommt die FDM dann, wenn eine Differentialgleichung nicht analytisch gelöst werden kann. Zunächst wird das zu untersuchende Objekt mit einem Koordinatensystem überdeckt. Die Ränder dieses Objekts sollten nach Möglichkeit Koordinatenlinien entsprechen. In diesem Koordinatennetz werden mehrere diskrete Gitterpunkte, so genannte Knoten, eingeführt. Für jeden einzelnen Knoten werden dann die Differentialgleichungen in Differenzenquotienten überführt. Aus den Gleichungen aller Gitterpunkte wird letztlich ein lineares Gleichungssystem aufgestellt. Als Ergebnis liefert die FDM dann eine näherungsweise Lösung der Differentialgleichung. Im vorliegenden Fall wurde die Navier-Stokes-Gleichung für ein Mehrkomponentensystem mittels des Finite-Differenzen-Programms `FDCON` gelöst (Schmeling 1979; Weinberg und Schmeling 1992).

4.5.3 Experiment und Rechnungen

Das radiographische Experiment wurde in der Neutronenradiographie des LLB (Saclay, Frankreich) durchgeführt. Vergleiche Kahle et al. (2003a) zu Einzelheiten dieser Anlage. Als Materialien wurden Messing und ein Silikatglas (Handelsname: LF-5, Fa. Schott, Mainz) verwendet. Die Zusammensetzung des LF-5-Glases ist in Tab. 4.2 dargestellt. Die Dichte und Viskosität beider Substanzen sind in Tab. 4.3 angegeben. Von beiden Materialien wurden Zylinder (Messing: Höhe = 7 mm, \varnothing = 30 mm; Silikatglas: Höhe = 50 mm, \varnothing = 32 mm) hergestellt und im Experiment derart aufgebaut, dass die dünne Messingscheibe oben auf dem Glaskörper liegt. Die Proben, die sich in einem Graphittiegel befanden, wurden mittels des Hochtemperatur-Graphitofens (vgl. 3.2.3) auf eine Temperatur von 1450 K gebracht. Während der Heizperiode wurde die Videoaufnahme gestartet; die Aufzeichnungsrate betrug 4 Bilder/s.

Zum Vergleich mit dem Experiment wurden insgesamt vier Rechnungen mit dem Finite-Differenzen-Programm `FDCON` durchgeführt. Die Versuchsparameter aus dem radiographischen Experiment, das sind Geometrie, Viskosität und Dichte der Materialien, wurden in den FD-Rechnungen übernommen. Zunächst wurde in der Eingabedatei des Programms die

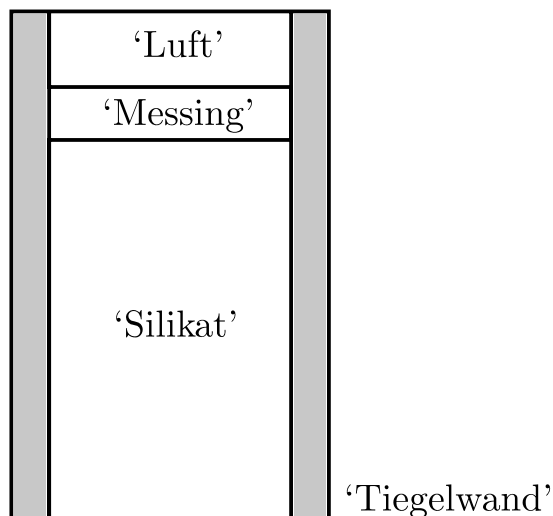


Abbildung 4.11: „Versuchsaufbau“ in den Finite-Differenzen-Rechnungen.

Geometrie der Probenkörper, also Höhe und Breite von Messing- und Silikatschmelze im radiographischen Experiment und der äußeren Begrenzungen, festgelegt (Abb. 4.11). In allen durchgeführten Rechnungen (FD 1–4) wurde diese Geometrie beibehalten. Den Materialien „Messing“ und „Silikatschmelze“ (vgl. Abb. 4.11) wurden Dichte- und Viskositätswerte zugeordnet, wie in Tab. 4.3 angegeben. Der Tiegelwand im Experiment entsprachen in der Rechnung jeweils zwei Felder, denen mit 10^4 Pa s eine im Vergleich zu den „Schmelzen“ hohe Viskosität zugewiesen wurde. Dieser Wert erwies sich als ausreichend hoch, um die Wand starr zu halten. Der „Luft“ wurde eine geringe Viskosität von 0.001 Pa s zugewiesen.

In den FD-Rechnungen wurde die Viskosität der „Silikatschmelze“ η_s systematisch geändert, während die anderen Parameter gleich blieben (Tab. 4.3). Dem liegt zugrunde, dass eine Temperaturänderung die Viskosität der Silikatschmelze am stärksten beeinflussen würde, wohingegen sich die Dichten von Messing und Silikatschmelze und die Viskosität von Messing kaum verändern würden.

4.5.4 Ergebnisse und Diskussion

Neutronenradiographische Echtzeitaufnahmen in Abb. 4.12 zeigen die Dynamik der Messing- und einer Silikatschmelze, deren Vorbereitung in 4.5.3 beschrieben wurde. Der Kontrast zwischen beiden Schmelzen ist ausreichend, um sie zu unterscheiden; eine Voraussetzung für die Durchführung derartiger Experimente. Zu Beginn bei $t = 0$ liegt die Messingscheibe auf dem Glaskörper. Nachdem das Messing aufgeschmolzen ist, formt sich ein länglicher Tropfen, der durch die Silikatschmelze fällt und schließlich den Boden des Graphittiegels bedeckt.

Tabelle 4.3: Viskosität η und Dichte ρ der im Experiment mit der Neutronenradiographie (NR) und in den FD-Rechnungen verwendeten Materialien. Die Indizes M und S repräsentieren einerseits die Messing- bzw. die LF-5-Silikatschmelze im NR-Experiment (Abb. 4.12) und andererseits die analogen Schmelzen („Messing“ und „Silikat“) in den Rechnungen FD 1–4 (vgl. Abb. 4.13).

Parameter	η_M [Pa s]	η_S [Pa s]	ρ_M [g/cm ³]	ρ_S [g/cm ³]
NR	0.01	20 ^a	8.4	3.22 ^b
FD 1	0.01	20	8.4	3.22
FD 2	0.01	100	8.4	3.22
FD 3	0.01	500	8.4	3.22
FD 4	0.01	1000	8.4	3.22

^aDie Daten zur Temperaturabhängigkeit der Viskosität von LF-5 wurden freundlicherweise von der Fa. Schott (Mainz) für wissenschaftliche Zwecke zur Verfügung gestellt. Für 1450 K wird eine Viskosität von $\eta = 20$ Pa s angegeben.

^bDichte von LF-5 bei Raumtemperatur (entnommen aus dem LF-5-Datenblatt der Fa. Schott).

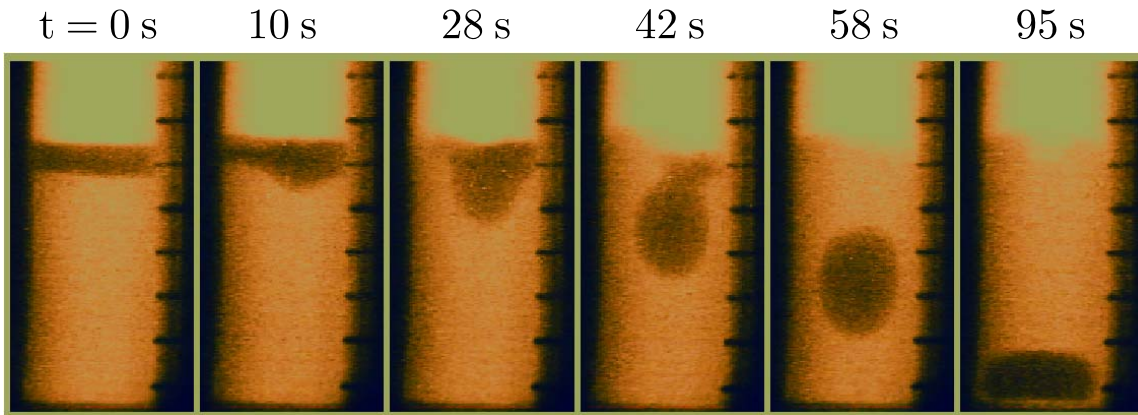


Abbildung 4.12: Neutronenradiographische Echtzeitaufnahmen der Dynamik einer Messing- (dunkel) und einer Silikatschmelze (hell) bei 1450 K. Die Bildung des Messingtropfens und sein Fall durch die Schmelze fällt sind deutlich zu erkennen. Der Abstand der Teilstriche der Skala beträgt 10 mm. Zur Kontrasterhöhung wurden die Aufnahmen mit Falschfarben modifiziert (Kahle et al. 2003b).

Die Ergebnisse der vier durchgeführten FD-Rechnungen sind in Abb. 4.13 dargestellt. Sie weisen eine große Ähnlichkeit zu den Echtzeitaufnahmen der Abb. 4.12 auf: Das „Messing“ verformt sich, es bildet sich ein Tropfen, der durch die Schmelze fällt und am Ende den Boden bedeckt. Diese Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung bestätigt die

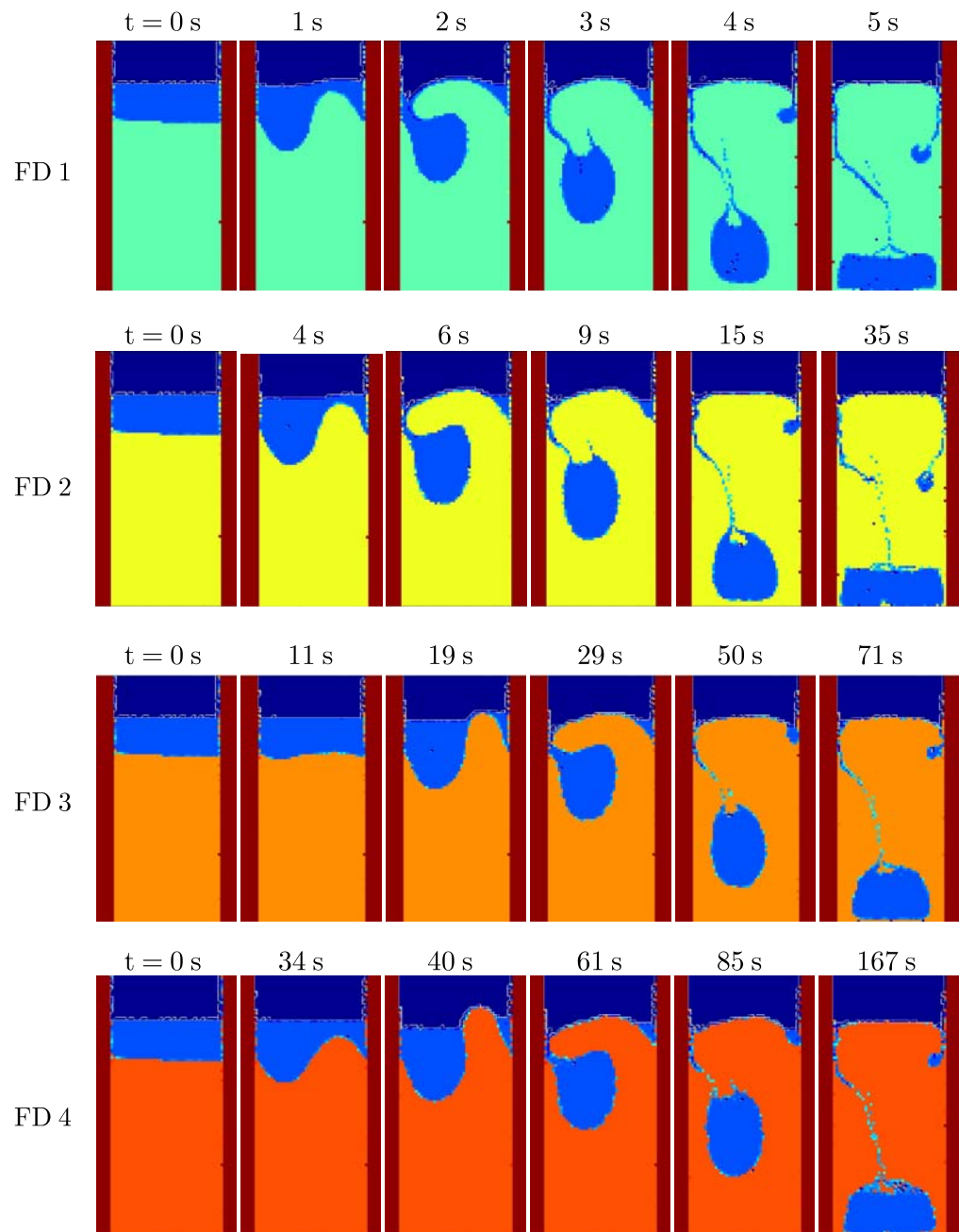


Abbildung 4.13: Ergebnisse aus FD-Rechnungen zur Dynamik zweier Schmelzen mit unterschiedlicher Dichte und Viskosität; die zugehörigen Werte sind in Tab. 4.3 angegeben. Durch die unterschiedlich eingefärbten „Silikatschmelzen“ wird hervorgehoben, dass ihnen jeweils eine andere Viskosität zugeordnet wurde. Die hellblau dargestellte Schmelze entspricht dem Messing aus Abb. 4.12. Die Zeiten t beziehen sich jeweils auf die seit $t = 0$ vergangene Zeit; die Graphiken wurden mit dem Programm `Matlab` erstellt.

in 4.5.1 geäußerte Erwartung, die Neutronenradiographie für die Untersuchung der Dynamik von Schmelzen einsetzen zu können.

Weder im Experiment noch in den Rechnungen wurde eine Vermischung der Schmelzen beobachtet. Dies stimmt überein mit Snyder (1997) für große Dichte- und Viskositätsunterschiede zwischen zwei Schmelzen. Er bezeichnet bereits einen Dichteunterschied von 0.4 g/cm^3 (etwa zwischen einer basaltischen und dacitischen Schmelze) als groß. Im Vergleich dazu liegt der Unterschied zwischen der Messing- und der Silikatschmelze bei mehr als 5 g/cm^3 (Tab. 4.3). Nach Snyder (1997) wird in einem heterogenen Gemisch nur die Schmelze mit der geringeren Viskosität deformiert. Dies trifft im hier behandelten System auf das dünnflüssige Messing zu. Aufgrund der großen Unterschiede in beiden Eigenschaften, ist die Tropfenbildung des Messings daher nicht überraschend.

Die Dauer vom Zeitpunkt der ersten Verformung der Messingscheibe über den Fall des Tropfens bis hin zum Erreichen des Bodens beträgt etwa 70 s. Bei den Rechnungen (Abb. 4.13) findet man eine ähnliche Dauer für FD-3, während der Fall des Tropfens in Rechnung FD-1 (gleiche Bedingungen in Experiment und Rechnung) mit 5 s wesentlich schneller verlief. Um diese zeitliche Diskrepanz zwischen Experiment und Rechnung zu ergründen, wird zunächst die Viskosität η der LF-5-Schmelze über das Stokes'sche Gesetz (Gl. 4.1) unter der Annahme, dass der Tropfen kugelförmig ist, abgeschätzt. Mit einem Radius von 10 mm, einem Dichteunterschied von 5.180 g/cm^3 und einer Fallgeschwindigkeit von 1 mm/s errechnet sich η zu 1100 Pas, zwei Größenordnungen höher als der von Schott angegebene Wert von 20 Pas. Allerdings muss für einen Vergleich der beiden Werte der Korrekturfaktor C , der den Wandeffekt auf die Geschwindigkeit der Kugel korrigiert (Gl. 4.2), berücksichtigt werden. Aus den Durchmessern von Tiegel ($D = 32 \text{ mm}$) und „Kugel“ ($d = 20 \text{ mm}$) ergibt sich ein d/D -Verhältnis von 0.625. Da der Faxén-Korrekturfaktor nur für kleine d/D -Verhältnisse gilt, wird stattdessen die Korrekturfunktion von (Haberman und Sayre 1958) herangezogen

$$C = \frac{1 - 2.105 (d/D) + 2.0865 (d/D)^3 - 1.7068 (d/D)^5 + 0.72603 (d/D)^6}{1 - 0.75857 (d/D)^5}, \quad (4.3)$$

für die eine Gültigkeit im Bereich $0 \leq d/D \leq 0.8$ angegeben wird (De Kee und Chhabra 2002). Es sei angemerkt, dass sich der Verlauf dieser und der Faxén-Korrekturfunktion kaum unterscheiden (dies gilt auch für hohe d/D -Werte). Für $d/D = 0.625$ errechnet sich ein Korrekturfaktor von $C = 0.08$. Da nach Abschnitt 4.4 der Faxén-Korrekturfaktor den Wandeffekt auf die Bewegung einer Kugel überkompensiert, soll dies auch für Gl. 4.3 gelten; somit wird für C mit 0.3 ein etwas höherer Wert angenommen. Multipliziert mit 1100 Pas ergibt sich eine Viskosität von 330 Pas. Dieser Wert ist noch immer eine Größenordnung höher als die von Schott angegebene Viskosität; sie entspricht

einer Temperatur von 1250 K. Die Differenz zwischen der Temperatur im Experiment und der aus der „korrigierten“ Viskosität gefolgerten beträgt somit 200 K. Als Ursache dieser Differenz kommen entweder eine fehlerhafte Temperaturbestimmung im radiographischen Experiment in Betracht oder aber grundsätzliche Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung, sodass das Modell in den Rechnungen den tatsächlichen Verlauf des Experiments nicht hinreichend gut beschreibt. Eine fehlerhafte Bestimmung der Temperatur im Experiment ist nicht ganz auszuschließen, da die Probe mit dem Hochtemperaturofen sehr schnell auf die anvisierte Temperatur von 1450 K gebracht wurde, sodass aufgrund des noch nicht hergestellten thermischen Gleichgewichts der Fall des Messingtropfens bei einer niedrigeren Temperatur stattfand. Dies könnte ein Erklärungsansatz für die unterschiedlichen Zeitskalen in Experiment und Rechnung sein. Andererseits ist eine derart große Differenz nicht realistisch, was auf ein unvollständiges Modell in den Rechnungen schließen lässt. Beispielsweise wird die Grenzflächenspannung in den Rechnungen nicht berücksichtigt, die sicherlich Auswirkungen auf den Fall des Tropfens hat. Trotzdem ist die qualitative Übereinstimmung von Experiment und Rechnung nach den Abb. 4.12 und 4.13 sehr gut, und lässt erwarten, dass Experimente mit natürlich vorkommenden Silikatschmelzen hinsichtlich ihrer Dynamik mittels der Radiographie durchführbar und lohnend sind. Die direkte Beobachtung von Silikatschmelzen mit der zeitaufgelösten Neutronenradiographie bei hoher Temperatur stellt daher einen methodischen Fortschritt dar, und es ist vorstellbar, dass der Einsatz dieser Methode zusammen mit FD-Rechnungen zu einem besseren Verständnis von schmelzdynamischen Vorgängen beitragen kann. Insbesondere für die Überprüfung der Ergebnisse aus FD-Rechnungen hinsichtlich der Zeitskala eines Vorgangs könnte die Neutronenradiographie sinnvoll eingesetzt werden.

4.6 Weitere Neutronenradiographie-Experimente

4.6.1 Konvektion in Schmelzen

Bei der Durchführung von Kugelfallexperimenten stellt sich häufig die Frage, ob die Bewegung der Kugel durch das Auftreten von Konvektion beeinflusst ist, was eine fehlerhafte Bestimmung der Viskosität zur Folge hätte. So kann in Kugelfallexperimenten, in denen die Proben abgeschreckt werden, die Frage nach einem Auftreten von Konvektion nicht beantwortet werden, in Echtzeituntersuchungen mit Synchrotronstrahlung aufgrund des geringen Probenvolumens nur schwer. Im Gegensatz dazu lässt sich mittels der Neutronenradiographie klären, ob Konvektion für den jeweiligen Versuchsaufbau auftritt oder nicht. Um dies zu zeigen, wurde ein Experiment mit einem schichtweise mit Gadoliniumoxid (Gd_2O_3) dotierten Glas durchgeführt. Abbildung 4.14 zeigt Aufnahmen des radiographischen Experiments mit einer Silikatschmelze. Die in der Abbildung dunkel erscheinenden Schichten sind mit Gd_2O_3

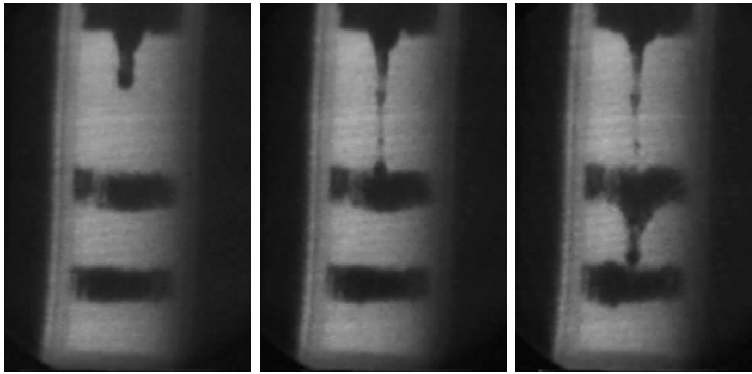


Abbildung 4.14: Neutronenradiographische Aufnahme einer Schmelze bei 1300 K als Nachweis, dass der Kugelfall nicht durch Konvektion gestört wird. Beide Schichten sind von gleicher Dichte, wobei die dunklen zusätzlich mit Gd_2O_3 dotiert sind. Bei Auftreten von merklicher Konvektion wären die Grenzen zwischen den hellen und dunklen Schichten nicht über den Versuchszeitraum von 2 Stunden derart scharf geblieben. Zusätzlich ist eine fallende Hafnium-Kugel ($\varnothing = 3 \text{ mm}$) zu sehen (Kahle et al. 2003b).

dotiert. In den hellen Schichten ist dagegen kein Gd_2O_3 enthalten. Da das Gadolinium die Neutronen stark absorbiert (Tab. 2.1) ist der Kontrast zwischen beiden Schichten sehr ausgeprägt. Bis auf das Gadoliniumoxid ist die chemische Zusammensetzung der beiden Schichten identisch, sie weisen also die gleiche Dichte auf. Nach Aufheizen auf 1300 K wurde die Temperatur 2 Stunden gehalten. Würde in der Probe eine merkliche Konvektion auftreten, müssten sich die am Beginn des Versuchs scharfen Grenzen zwischen den hellen und dunklen Schichten verändern, was aber nicht beobachtet wurde. Folglich traten keine Konvektions-

tröme in der Probe auf, sodass bei diesem Versuchsaufbau der Fall der Kugel nicht durch Konvektion gestört wird.

4.6.2 Unterscheidung von Mineralphasen

Um zu testen, inwieweit mit der Methode der Neutronenradiographie verschiedene Mineralphasen in einem Gestein unterschieden werden können, wurde ein Versuch mit einem Granit, der aus Quarz, Alkalifeldspat, Plagioklas und Glimmer besteht, durchgeführt. Abbildung 4.15 zeigt eine radiographische Aufnahme des Granits. Da Neutronen von den einzelnen Phasen aufgrund ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung unterschiedlich absorbiert und gestreut werden, ermöglicht der auftretende Kontrast verschiedene Mineralphasen im Gestein zu erkennen. Aufgrund des beträchtlichen Wasserstoffgehalts des Glimmers erscheint dieser in der Abbildung hell, während der Kontrast zwischen den anderen Phasen geringer ist. Es lässt sich festhalten, dass die Neutronenradiographie zur Unterscheidung von Mineralphasen herangezogen werden kann.

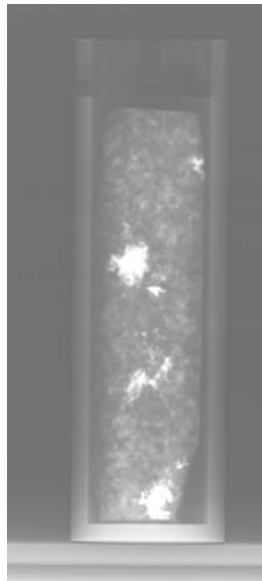


Abbildung 4.15: Neutronenradiographische Durchleuchtung eines Granits. Die verschiedenen Mineralphasen absorbieren und streuen die Neutronen unterschiedlich, sodass sie unterschieden werden können. Die hellen Bereiche werden einem wasserstoffhaltigen Glimmer zugeordnet. Die Umrisse des Graphittiegels sind ebenfalls deutlich zu erkennen (Bayon et al. 2001).

Kapitel 5

Gesteinsanalyse mit Neutronentomographie

Dieses Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Veröffentlichung:

WINKLER, B ; KNORR, K ; KAHLE, A ; VONTOBEL, P ; LEHMANN, E ;
HENNION, B ; BAYON, G: Neutron imaging and neutron tomography as non-
destructive tools to study bulk-rock samples. In: *European Journal of Mineralogy*
14 (2002), S. 349-354

Viele Fragestellungen in den Geowissenschaften, besonders der Petrologie, beruhen auf einer Analyse der Gesteinszusammensetzung, der Korngröße und der Korngrößenverteilung in großen, voluminösen Proben. Daher wäre es wünschenswert, eine Analysemethode zu haben, mit der es möglich ist, derartige Untersuchungen mit einer räumlichen Auflösung von einigen Mikrometern bis hin zu Zentimetern, schnell, zerstörungsfrei und einfach in der Handhabung durchzuführen. Bislang gibt es keine Methode, die all diese Anforderungen vereint, so dass man sich den Problemstellungen sukzessive mit komplementären Techniken nähert. Eine Möglichkeit hierbei ist die Neutronentomographie. Im Gegensatz zur Röntgentomographie, die schon seit einigen Jahren in den Geowissenschaften eingesetzt wird, ist der Einsatz der Neutronentomographie bisher nur sporadisch erfolgt. So wurden mit der Röntgentomographie Gesteinseigenschaften (Denison et al. 1997), der Schmelzfluss in partiell geschmolzenen Gesteinen (Brown et al. 1999) und ein Plagioklasnetzwerk (Philpotts et al. 1999) untersucht, resp. sichtbar gemacht.

In dieser Arbeit wurden geowissenschaftliche Anwendungen der Neutronentomographie bezüglich der möglichen Ortsauflösung der Detektoren aufgezeigt. Die Experimente wurden an der Schweizer Spallationsquelle SINQ durchgeführt. In einem ersten Beispiel wurde

ein Pegmatit untersucht (Abb. 5.1). In der Mitte dieser Abbildung, auf einer radiographischen Aufnahme, sind zwei große dunkle Glimmerkörner zu erkennen, die aufgrund des Wasserstoffgehalts im Glimmer einen deutlichen Kontrast zur Umgebung zeigen. Auf dem rechten rekonstruierten tomographischen Bild ist das Volumen der Glimmerkörner zu sehen, die weit in das Innere des Pegmatits hineinreichen. Eine solche Aufnahme erlaubt es, die Volumenverteilung einzelner Phasen zu bestimmen, ohne die Probe zu zerstören.

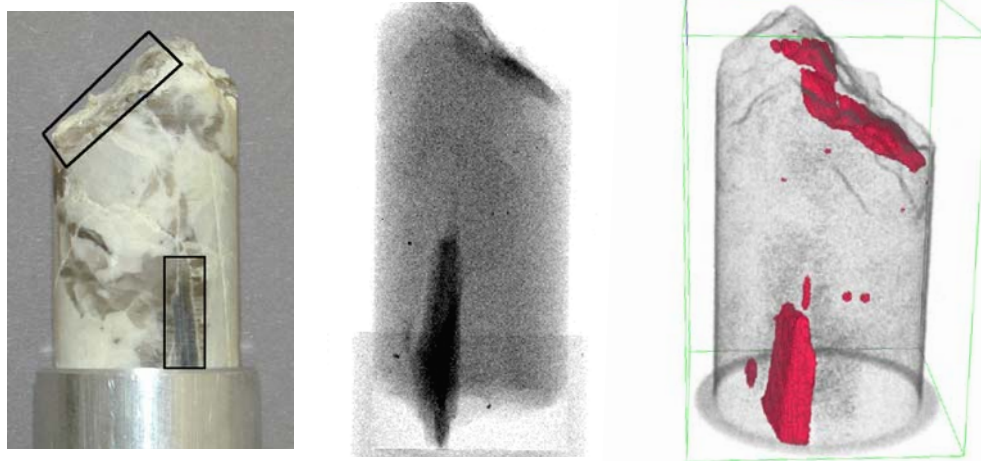


Abbildung 5.1: Links: Foto des untersuchten Pegmatits mit Probenhalter. Mitte: Radiographieaufnahme derselben Probe. Der Probenhalter ist am unteren Rand ebenfalls zu sehen. Rechts: Dreidimensional rekonstruiertes tomographisches Bild vom Pegmatit. Die beiden Glimmerkörner sind rot eingefärbt. Der Durchmesser der Probe beträgt 23 mm (Winkler et al. 2002).

In einem zweiten Beispiel wurde ein Basanit tomographisch untersucht. Das Ergebnis ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Probe wies große Hohlräume auf, die in dieser Abbildung deutlich sichtbar sind. Die Verteilung der Poren im Inneren des Basanits konnte mit einer tomographischen Aufnahme gezeigt werden (Abb. 5.2). Derartige Aufnahmen erlauben es ferner, die Homogenität und Größenverteilung der Poren im Gestein zu bestimmen. Dies kann mittels kommerziell erhältlicher Programme erfolgen, die auch für die Untersuchung von Gesteinsdünnschliffen eingesetzt werden. Anhand einer Schicht durch den Basanit (Abb. 5.2, rechts) ergab sich ein Porenvolumen von 18 %. In diesem Fall wurde das Porenvolumen beispielhaft nur mit einer Schicht bestimmt. Soll das Volumen mit einer höheren Genauigkeit bestimmt werden, können hierfür ohne weiteres mehrere Schichten herangezogen werden.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die Neutronentomographie sehr gut zur Untersuchung von Volumeneigenschaften von Gesteinen geeignet ist. Obwohl die räumliche Auflösung zum gegenwärtigen Zeitpunkt begrenzt ist (CCD-Kamera etwa 250 μm , Bildplattendetektor

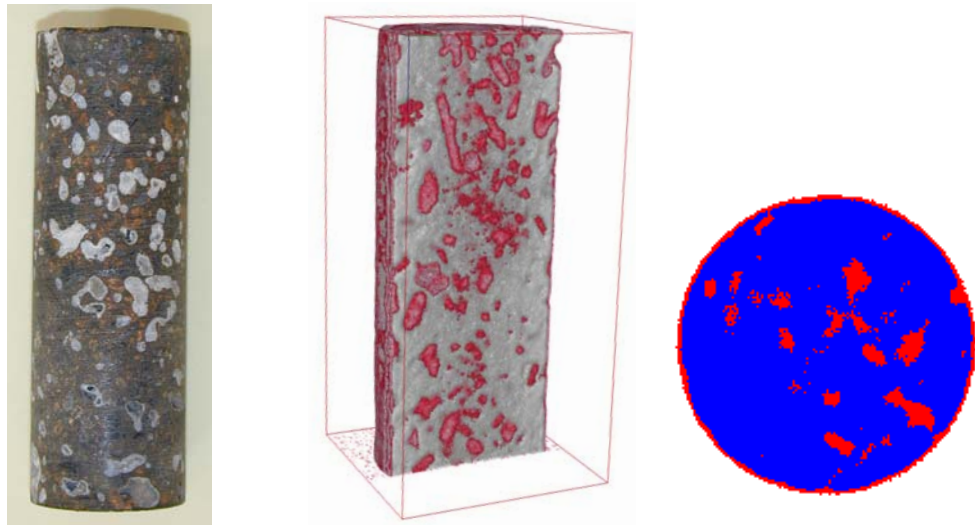


Abbildung 5.2: Links: Foto eines untersuchten Basanits. Mitte: Tomographiaufnahme derselben Probe. Deutlich unterscheiden sich die rötlich markierten Poren vom Gestein. Rechts: Ein virtueller Schnitt durch den Basanit, anhand dessen das Porenvolumen ermittelt werden kann. Der Durchmesser der Probe beträgt 23 mm (Winkler et al. 2002).

und Röntgenfilm etwa $100 \mu\text{m}$), sodass es Schwierigkeiten bereitet, äußerst feinkörnige oder sehr wasserstoffhaltige Proben zu untersuchen, kann man davon ausgehen, dass durch neue Detektorentwicklungen zukünftig höhere Auflösungen erreichbar sein werden. Dies wird den Einsatz der Tomographie für geowissenschaftliche Fragestellungen weiter fördern.

Kapitel 6

Neutronenkleinwinkelstreuung an vulkanischen Gesteinen

6.1 Einführung

Kleinwinkelstreuexperimente haben gezeigt, dass die Mikrostruktur von Sedimenten (Wong et al. 1986; Radlinski et al. 2000; Sen et al. 2002), Kohle (Bale und Schmidt 1984) und vulkanischen Gesteinen (Lucido et al. 1988; Floriano et al. 1994) fraktal ist. Die Anzahl von Experimenten an vulkanischen Gesteinen, die mit der Kleinwinkelstreuung (KWS) hinsichtlich ihrer Mikrostruktur untersucht wurden, ist jedoch gering. Aus diesem Grund wurden Experimente mit Neutronenkleinwinkelstreuung (NKWS, vgl. 2.6) an verschiedenen vulkanischen Gesteinen durchgeführt. Außerdem wurde der Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Mikrostruktur von Gesteinen untersucht.

Dieses Kapitel beinhaltet eine Zusammenfassung der Veröffentlichung:

KAHLE, A ; WINKLER, B ; RADULESCU, A ; SCHREUER, J: Small-angle neutron scattering study of volcanic rocks. In: *European Journal of Mineralogy* (2003). Akzeptiert

6.2 Basalt

In Abb. 6.1 sind NKWS-Daten für einen porösen Basalt mit zwei unterschiedlichen Probedicken zu sehen. Eine Anpassung der Potenzfunktion aus Gl. 2.6 an die experimentellen Daten ergab Werte von 3.3 und 3.5 für den Exponenten α (siehe Tab. 6.2 für eine Zu-

sammenfassung aller ermittelten α -Werte). Diesen Werten kann man entnehmen, dass die Struktur der Grenzfläche zwischen Basaltmatrix und Poren einem Oberflächenfraktal entspricht (Schmidt 1991). Die ermittelten Werte liegen etwas unter den Werten für einen Basalt (Lucido et al. 1988). Deren Werte, die im Q -Bereich von $0.007\text{--}0.1 \text{ \AA}^{-1}$ gemessen wurden, liegen zwischen 3.64 und 4.1. Ein Vergleich der Werte ist insofern schwierig, da es sich zwar um Basalte jedoch um verschiedene Proben handelt. Alle α -Werte liegen jedoch zwischen 3 und etwa 4, was charakteristisch für die Struktur eines Oberflächenfraktals ist.

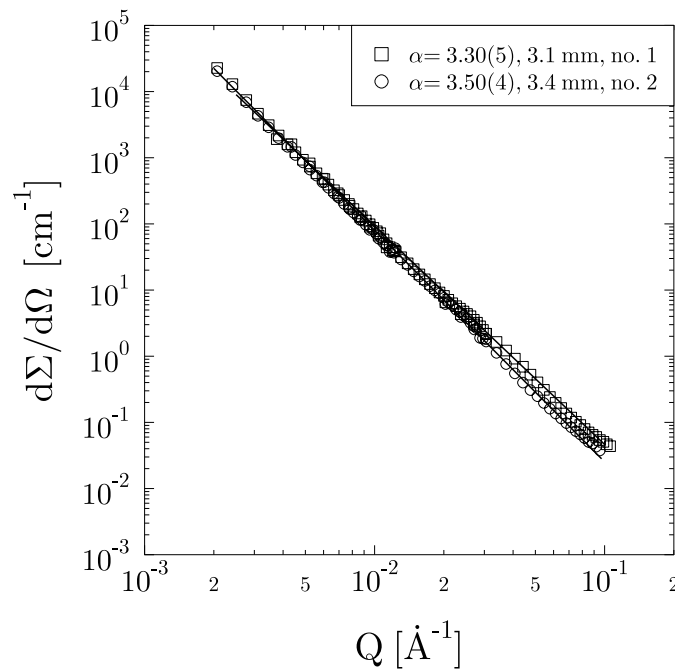


Abbildung 6.1: NKWS-Daten eines Basalts. Angegeben sind jeweils Werte für α , die Dicke der Probe und die entsprechende Probennummer (Tab. 6.2). Die eingezeichneten Linien sind Anpassungen von Gl. 2.6 an die Daten (Kahle et al. 2003c).

6.3 Bimsstein

Abbildung 6.2 zeigt Streukurven eines Bimssteins für drei verschiedene Probendicken. Anpassungen von Gl. 2.6 ergaben Werte von $\alpha \approx 4$ bis $Q = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$. Aus diesen Exponenten lässt sich folgern, dass die Grenzfläche zwischen Bimssteinmatrix und Poren glatt ist bzw. keine Rauigkeit aufweist. Diese Ergebnisse stimmen mit Werten von Floriano et al. (1994) gut überein, die ebenfalls Exponenten von $\alpha \approx 4$ für einen Bimsstein ermittelten. Allerdings zeigt sich bei hohen Q -Werten für alle drei Proben eine Abweichung vom „power-law“-Verhalten

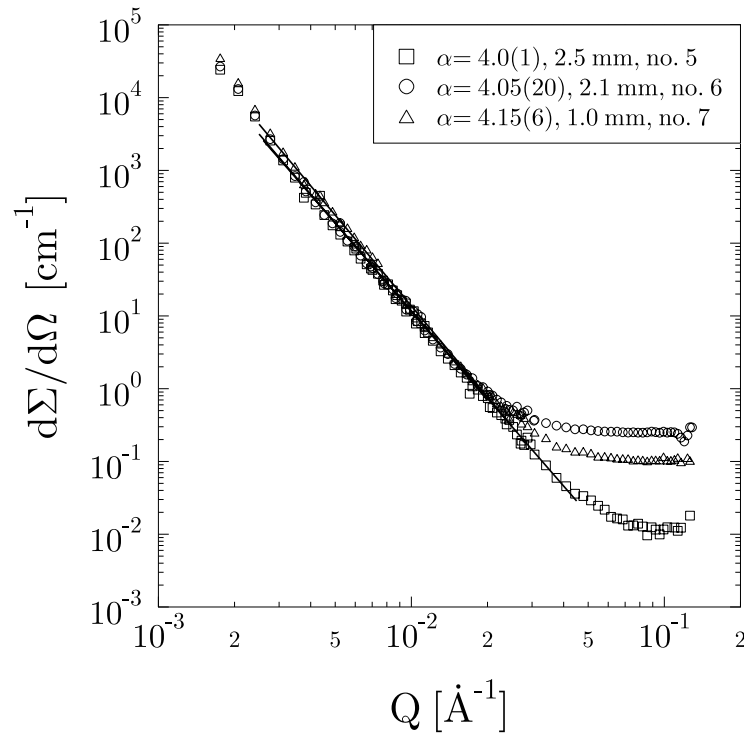


Abbildung 6.2: NKWS-Daten eines Bimssteins (Kahle et al. 2003c).

der Streuintensität. Vielfachstreuung kann für dieses abweichende Verhalten nicht verantwortlich gemacht werden, da die Streuintensität nicht mit der Probendicke korreliert. Bislang konnte die Ursache nicht geklärt werden. Mittels einer so genannten Porod-Auftragung (Abb. 6.3) wurde die spezifische Oberfläche S_0 für eine Bimssteinprobe zu $1.2 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bestimmt. Ausgedrückt in Fläche/Gramm ergibt sich ein Wert von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ (bei einer Dichte des Bimssteins von $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$). Ein ähnlicher Wert ($5 \text{ m}^2/\text{g}$) wurde für einen Bimsstein mittels Gasabsorption bestimmt (Deganello et al. 1994). Allerdings fehlt in dieser Arbeit die Angabe einer genauen chemischen Zusammensetzung. Ein Vergleich dieser beiden Werte ist schwierig, da es sich zwar um den denselben Gesteinstyp, jedoch um unterschiedliche Proben handelt, die zudem auch noch mit verschiedenen Techniken untersucht wurden. Oberflächen, die mit NKWS und Gasabsorption bestimmt werden, sollten sich prinzipiell unterscheiden, da beispielsweise mit NKWS auch geschlossene Poren erfasst werden, während dies bei der Gasabsorption nicht der Fall ist. Trotz dieser generellen Unterschiede stimmen die Werte in der Größenordnung sehr gut überein.

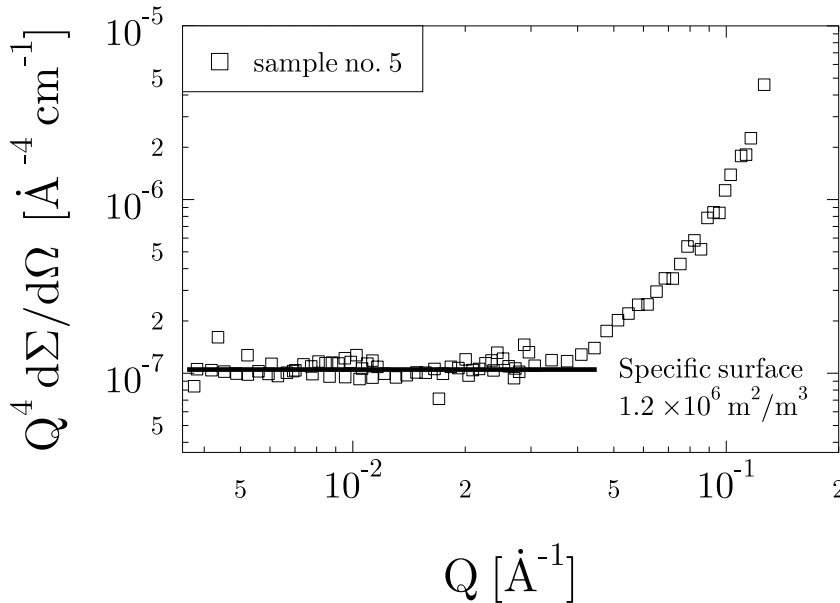


Abbildung 6.3: Porod-Auftragung für einen Bimsstein (Probenr. 5, $\alpha = 4$). Die spezifische Oberfläche beträgt $3 \text{ m}^2/\text{g}$ (Kahle et al. 2003c).

6.4 Thermisch behandelter Basalt

Um den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Mikrostruktur zu untersuchen, wurden Experimente mit NKWS an zwei unterschiedlich behandelten Basaltproben (Probenr. 8–11) durchgeführt. Die Daten sind in Abb. 6.4 dargestellt. Für die kurz behandelte Probe (20 min bei 1400 K) wurden Exponenten von 3.27 und 3.50 bestimmt und für den thermisch länger behandelten Basalt (3 h bei 1400 K) ergaben sich Werte von 4.15 und 4.25. Dies zeigt deutlich den Einfluss einer thermischen Behandlung auf die Mikrostruktur. Da sich in diesem Fall der Exponent α von Werten, die zwischen 3 und 4 liegen, hin zu Werten ändert, die nahe bei 4 liegen, bedeutet dies den Verlust der fraktalen Eigenschaft und den Übergang von einer rauen, fraktalen Grenzfläche zwischen Matrix und Porenraum zu einer glatten Oberfläche. Durch visuelle und rasterelektronenmikroskopische Inspektion (Abb. 6.5) der Basalte konnte man feststellen, dass die länger behandelte Probe deutlich weniger Poren aufwies. Dies ist vermutlich durch die Vereinigung von kleinen zu größeren Poren während der Behandlung und teilweisem Ausgasen zurückzuführen. Die geringere Streuintensität der länger behandelten Probe kann durch eine geringere Anzahl an Poren, also weniger Streuzentren, erklärt werden. Eine Wärmebehandlung von pyrogener Kieselsäure führte ebenfalls zu einer glatteren Oberfläche (Hurd et al. 1989). Dies ist konsistent mit unseren Ergebnissen beim Basalt, die einen Übergang von einer rauen zu einer glatten Oberfläche zeigen.

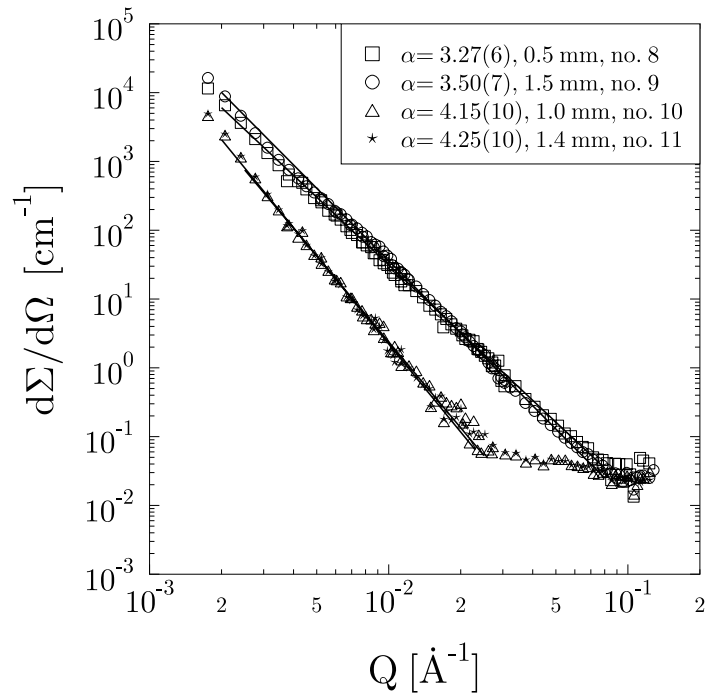


Abbildung 6.4: NKWS-Daten für thermisch unterschiedliche behandelte Basalte. Angegeben sind jeweils Werte für α , die Dicke der Probe und die entsprechende Probennummer (Tab. 6.2). Die beiden oberen (unteren) Datensätze entsprechen der Probe, die 20 min bei 1400 K (3 h bei 1400 K) behandelt wurde. Die Linien sind Anpassungen von Gl. 2.6 an die Daten (Kahle et al. 2003c).

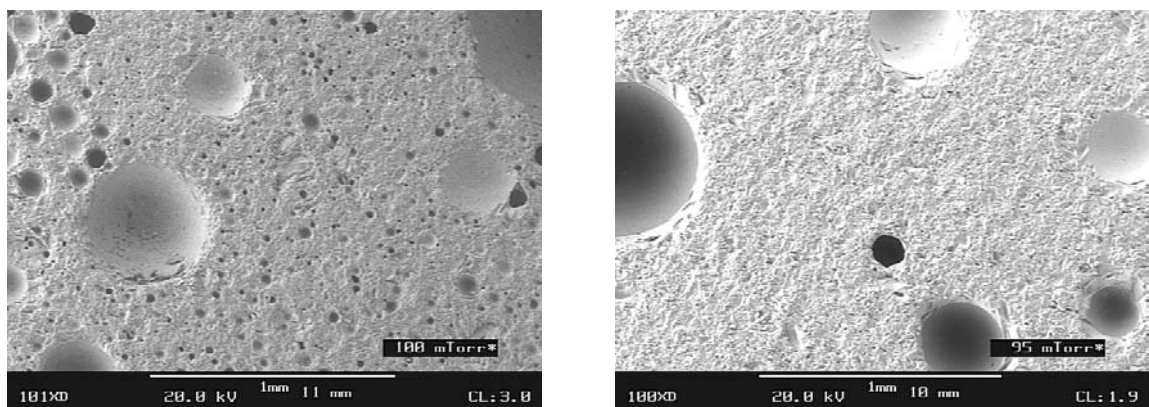


Abbildung 6.5: REM-Bilder der Oberfläche zweier Basalte. Links: Diese Probe wurde nur kurz thermisch behandelt (Probennr. 8, 20 min bei 1400 K). Rechts: Länger behandelte Probe (Probennr. 10, 3 h bei 1400 K). Die rechte Probe zeigt deutlich weniger Poren. Beide Aufnahmen sind hundertfach vergrößert (Kahle et al. 2003c).

Für zwei Basaltproben (Probennr. 9 und 10) wurden spezifische Oberflächen bestimmt. Für den nur kurz behandelten Basalt ergab sich eine raue Oberfläche von $S(r) = 4.3 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ bzw. $2.53 \text{ m}^2/\text{g}$ und für den länger behandelten Basalt eine glatte Oberfläche von $S_0 = 0.2 \text{ m}^2/\text{g}$. Die raue Oberfläche ist vergleichbar mit einem für Ton bestimmten Wert von $1.7 \times 10^7 \text{ m}^2/\text{m}^3$ (Allen 1991), aber deutlich niedriger im Vergleich zu beispielsweise Werten für Schiefer, die im Bereich von 10 bis $60 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen (Radlinski et al. 1996).

Diese Untersuchungen belegen, dass mittels der NKWS qualitative Aussagen über den Einfluss einer thermischen Behandlung von Gesteinsproben in Bezug auf die Mikrostruktur gemacht werden können.

6.5 Obsidian

Abbildung 6.6 zeigt NKWS-Daten eines Obsidians für vier verschiedene Probendicken. Anpassungen von Gl. 2.6 an die Daten ergaben Werte zwischen 3.65 und 3.85 für α . Diesen Werten lässt sich entnehmen, dass die Mikrostruktur des Obsidians einem Oberflächenfraktal entspricht. Im Gegensatz zu den anderen gemessenen Gesteinsproben war der Obsidian jedoch nicht porös, sodass zum einen der Streulängendichtekontrast nicht durch unter-

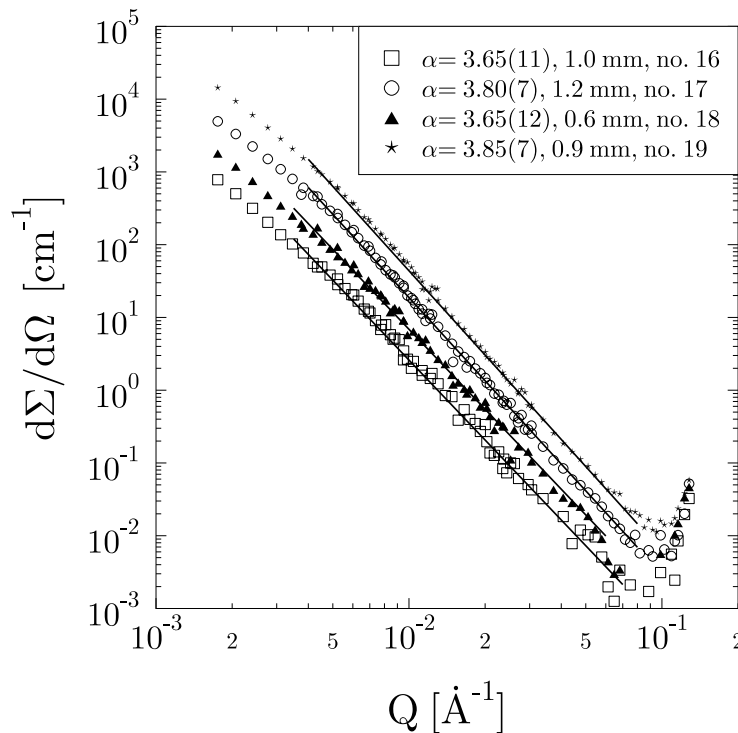


Abbildung 6.6: NKWS-Daten eines Obsidians (Kahle et al. 2003c).

schiedliche Streulängendichten von Matrix und Poren erklärt werden kann. Und zum anderen kann auch der Ursprung der Selbstähnlichkeit nicht eine selbstähnliche Verteilung der Poren sein. Auffällig ist weiterhin, dass die Streuintensitäten der vier untersuchten Proben stark voneinander abweichen, obwohl alle Proben vom selben Gestein stammen. Auf lichtmikroskopischen-, Mikrosonden- und REM-Aufnahmen des Obsidians sind inhomogen verteilte partiell kristalline Bereiche zu erkennen (Abb. 6.7). Es stellte sich heraus, dass die Anzahl dieser partiell kristallinen Bereiche mit der Streuintensität korreliert ist. D.h. die Probe mit den meisten (wenigsten) partiell kristallinen Bereichen wies die größte (geringste) Intensität auf.

Eine Mikrosondenanalyse der Zusammensetzung des Obsidians ergab, dass die partiell kristallinen Bereiche wiederum Bereiche mit fast 40 Gew.% Eisenoxid enthalten, während

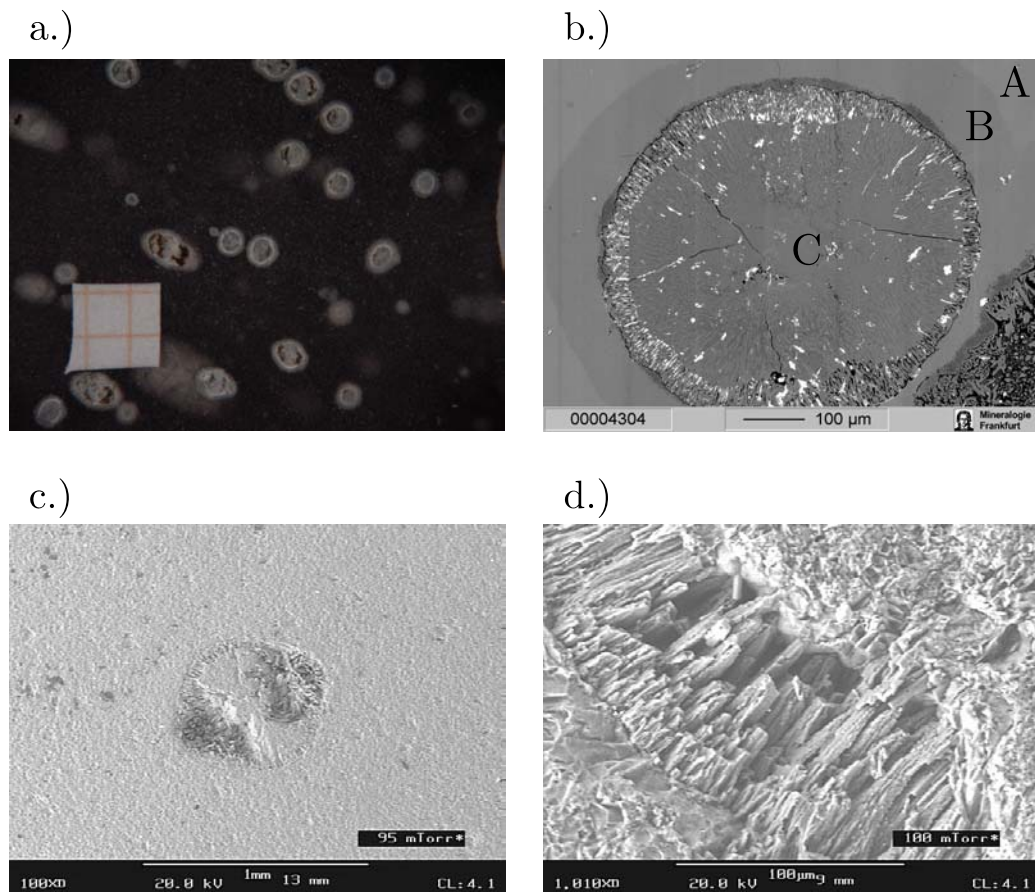


Abbildung 6.7: a.) Lichtmikroskopische Aufnahme mit partiell kristallinen Bereichen. b.) Mikrosondenaufnahme mit einem partiell kristallinen Bereich. A, B und C zeigen Bereiche unterschiedlicher Zusammensetzung an (vgl. Tab. 6.1). Die hellen Bereiche enthalten fast 40 Gew.% Eisenoxid. c.) und d.) REM-Aufnahmen des Obsidians (Kahle et al. 2003c).

Tabelle 6.1: Zusammensetzung (in Gew.%) des Obsidians gemessen mit der Mikrosonde (JEOL, JXA-8900 RL). Für die Zuordnung der entsprechenden Bereiche wird auf Abb. 6.7 verwiesen.

Oxid	A	B	C	hell	dunkel
SiO ₂	76.2	76.6	79.7	48.5	97.1
K ₂ O	5.1	3.3	2.0	0.3	0.2
Na ₂ O	2.3	4.0	4.5	0.8	0.6
CaO	0.7	0.7	0.6	5.1	0.1
MnO	0.1	0.1	0.1	2.7	-
MgO	0.1	0.1	0.1	2.4	-
FeO	1.6	1.5	0.4	38.8	0.2
Al ₂ O ₃	13.3	13.2	12.5	1.2	2.1
TiO ₂	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1

der Gehalt an Eisenoxid in der Matrix nur etwa 1.5 Gew.% beträgt. Da Eisen mit 9.45 fm (Dianoux und Lander 2002) eine wesentlich größere Streulänge als die anderen im Obsidian vorkommenden Elemente hat, wird die Streuintensität im Obsidian auf eine unterschiedliche Streulängendichte zwischen Matrix und den mit Eisen angereicherten Bereichen zurückgeführt. Der Verlauf der Streuintensität wird durch eine selbstähnliche Verteilung dieser Bereiche im Obsidian hervorgerufen. Die Intensitätsunterschiede zwischen den einzelnen Proben können schließlich mit der unterschiedlichen Konzentration dieser eisenhaltigen Bereiche in den vier Proben erklärt werden. Die Selbstähnlichkeit der Struktur des Obsidians wird also nicht durch Poren oder Risse hervorgerufen, sondern durch lokale Variation der chemischen Zusammensetzung. Die selbstähnliche Verteilung der eisenhaltigen Bereiche im Obsidian ist vergleichbar mit Ausscheidungen in Legierungen, in denen nach einer Wachstumsphase ein selbstähnlicher Vergrößerungsprozess stattfindet (Fratzl 1996).

Tabelle 6.2: Zusammenfassung aller ermittelten Exponenten α der untersuchten Gesteine.

Nr.	Gestein	Lokalität	Beschreibung	Dicke [mm]	Exponent α
1	Basalt	Osterinseln, Chile	wie erhalten	3.1	3.30(5)
2	Basalt	Osterinseln, Chile	wie erhalten	3.4	3.50(4)
3	Basalt	unbekannt	wie erhalten	0.7	3.65(6)
4	Rhyolit	Kreuznach, Deutschland	30 min bei 1900 K, Pulver	0.7	3.98(3)
5	Bimsstein	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	2.5	4.0(1)
6	Bimsstein	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	2.1	4.1(1)
7	Bimsstein	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	1.0	4.15(6)
8	Basalt	Hirschberg, Deutschland	20 min bei 1400 K, Pulver	0.5	3.27(6)
9	Basalt	Hirschberg, Deutschland	20 min bei 1400 K, Pulver	1.5	3.50(7)
10	Basalt	Hirschberg, Deutschland	3 h bei 1400 K, Pulver	1.0	4.15(10)
11	Basalt	Hirschberg, Deutschland	3 h bei 1400 K, Pulver	1.4	4.25(10)
12	Phonolit	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	2.5	4.05(8)
13	Phonolit	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	2.6	4.05(6)
14	Phonolit	Laacher See, Deutschland	wie erhalten	3.7	4.00(6)
15a	Phonolit	Laacher See, Deutschland	30 min bei 1700 K	4.3	4.00(7)
15b	Phonolit	Laacher See, Deutschland	30 min bei 1700 K	4.3	2.8(2)
16	Obsidian	Lipari, Italien	wie erhalten	1.0	3.65(11)
17	Obsidian	Lipari, Italien	wie erhalten	1.2	3.80(7)
18	Obsidian	Lipari, Italien	wie erhalten	0.6	3.65(12)
19	Obsidian	Lipari, Italien	wie erhalten	0.9	3.85(7)

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit beschreibt die Entwicklung eines neutronenradiographischen Kugelfallviskosimeters zur Bestimmung der Viskosität von Silikatschmelzen. Weiterhin wurden Experimente mit Neutronenradiographie und -kleinwinkelstreuung und Finite-Differenzen-Rechnungen an verschiedenen Systemen wie Silikatschmelzen und Gesteinen durchgeführt. Die hierbei erzielten Ergebnisse sind in den im Anhang angeführten Veröffentlichungen dokumentiert und werden in diesem Kapitel zusammengefasst und auf mögliche zukünftige Entwicklungen skizziert.

Zunächst wurde eine neue Methode zur Messung von Schmelzviskositäten entwickelt, die auf der Neutronenradiographie und der Kugelfalltechnik basiert. Diese Methode wurde zur Überprüfung der Anwendbarkeit des Faxén-Korrekturfaktors für Silikatschmelzen eingesetzt. Die Bedingungen in den Experimenten entsprachen dabei genau denjenigen, die üblicherweise in Kugelfallexperimenten herrschen, womit die generelle Übertragbarkeit auf andere Kugelfallexperimente gewährleistet war. Die Auswertung der Versuche ergab als überraschendes Ergebnis, dass der Korrekturfaktor nach Faxén die gemessenen Viskositäten überkorrigiert. Mit anderen Worten, der Einfluss des Wandeffekts auf den Widerstand einer sich bewegendes Kugel war deutlich geringer als angenommen. Dies wirft zwangsläufig die Frage auf, wie in zukünftigen Kugelfallexperimenten mit der Korrektur verfahren werden soll. Solange nicht genau bekannt ist, welcher Korrekturfaktor sich für welche Bedingungen eignet, ist der einzige im Moment hilfreiche Weg der, das Verhältnis der Durchmesser von Kugel und von Tiegel (d/D) so klein wie möglich zu wählen. Dies gewährleistet einen nahe bei eins liegenden Korrekturfaktor. Trotzdem ist die Situation für Experimentatoren, die mit der Kugelfalltechnik arbeiten, natürlich unbefriedigend. Es ist daher wahrscheinlich, dass die erzielten Ergebnisse weitere Experimente zur Aufstellung eines geeigneten Korrekturfaktors nach sich ziehen werden, um letztlich zu einer befriedigenden Beschreibung des Wandeffekts zu kommen. Bis dahin wird es bei der Beurteilung von Viskositäten, die mit der Kugel-

falltechnik bestimmt werden, eine gewisse Unsicherheit geben. Für die Aufstellung eines Korrekturfaktors ist die Neutronenradiographie aufgrund von Echtzeitbeobachtungen und der Verwendung von großen Proben sicherlich eine geeignete Methode. Hierfür wären aber deutlich mehr Experimente über einen weitaus größeren d/D -Bereich notwendig.

Mit der zeitaufgelösten Neutronenradiographie konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass es möglich ist, die Dynamik von Schmelzen in situ zu beobachten. Die Beobachtungen zur Dynamik von zwei nicht mischbaren Schmelzen konnten hier im konkreten Fall mit Ergebnissen aus Finite-Differenzen-Rechnungen in Einklang gebracht werden. Die qualitative Übereinstimmung von Experiment und Rechnung zeigt, dass beide Methoden sich sinnvoll ergänzen. Da bisher keine andere Methode außer der Neutronenradiographie bekannt ist, mit der sich die Dynamik von Schmelzen bei extremen Bedingungen beobachten lässt, ist es vorstellbar, dass neue Erkenntnisse mit dieser Technik erzielt werden können. Insbesondere zur Überprüfung der Ergebnisse aus den Rechnungen kann die Neutronenradiographie herangezogen werden. Bisher war man auf Experimente mit anderen Materialien als Silikat-schmelzen und auf numerische Rechnungen angewiesen, um beispielsweise das Aufsteigen eines Diapirs zu simulieren. Experimente mit der Neutronenradiographie könnten in diesem Zusammenhang dazu führen, derartige Experimente realistischer durchzuführen und Schmelzen zu verwenden, die in der Natur tatsächlich vorkommen. Für eine detailliertere Beschreibung geophysikalischer Modelle könnten radiographische Experimente so einen Beitrag leisten.

Die Mikrostruktur von verschiedenen Gesteinen wurde mit der Neutronenkleinwinkelstreuung untersucht. Dabei wurde die fraktale Dimension der Gesteine quantifiziert, anhand derer die Geometrie der Grenzfläche zwischen Matrix und Porenraum bestimmt werden konnte. Die Ergebnisse zeigen, dass eine thermische Behandlung die Mikrostruktur verändert, ablesbar an einer veränderten fraktalen Dimension. Da die Bildungsbedingungen von Gesteinen nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Druck abhängen, sollte auch eine druckinduzierte Änderung der Gesteinsstruktur berücksichtigt werden, um ein Bild davon zu erhalten, unter welchen Bedingungen welche mikroskopischen Strukturen in einem Gestein entstehen. Es muss offen bleiben, ob man universell eine fraktale Dimension einzelnen Gesteinstypen zuordnen kann, sodass sich die fraktale Dimension letztlich für eine Klassifizierung von Gesteinen eignet. Aufgrund ihrer äußerst komplexen Bildungsbedingungen ist eine Klassifizierung durch die fraktale Dimension wohl nicht realisierbar.

Literatur

- Allen 1991** ALLEN, A J.: Time-resolved phenomena in cements, clays and porous rocks. In: *Journal of Applied Crystallography* 24 (1991), S. 624–634
- Bacon 1986** BACON, C R.: Magmatic inclusions in silicic and intermediate volcanic rocks. In: *Journal of Geophysical Research* 91 (1986), S. 6091–6112
- Bacon 1936** BACON, L R.: Measurement of absolute viscosity by the falling sphere method. In: *Journal of the Franklin Institute* 221 (1936), S. 251–273
- Baker 1995** BAKER, J: The low viscosities of F+H₂O-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport. In: *Earth and Planetary Science Letters* 132 (1995), S. 199–211
- Bale und Schmidt 1984** BALE, H D. ; SCHMIDT, P W.: Small-angle x-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. In: *Physical Review Letters* 53 (1984), S. 596–599
- Bayon et al. 2001** BAYON, G ; WINKLER, B ; KAHLE, A ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: Application of dynamic neutron imaging in the earth sciences to determine viscosities and densities of silicate melts. In: *Nondestructive Testing and Evaluation* 16 (2001), S. 287–296
- Bée 1988** BÉE, M: *Quasielastic Neutron Scattering*. Adam Hilger, Bristol and Philadelphia, 1988
- Brearley et al. 1986** BREARLEY, M ; DICKINSON JR, J E. ; SCARFE, C M.: Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50 (1986), S. 2563–2570
- Brearley und Montana 1989** BREARLEY, M ; MONTANA, A: The effect of CO₂ on the viscosity of silicate liquids at high pressure. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (1989), S. 2609–2616
- Brown et al. 1999** BROWN, M A. ; BROWN, M ; CARLSON, W D. ; DENISON, C: Topology of syntectonic melt-flow networks in the deep crust: Inferences from three-dimensional images of leucosome geometry in migmatites. In: *American Mineralogist* 84 (1999), S. 1793–1818
- Brumberger 1995** BRUMBERGER, H (Hrsg.): *Modern Aspects of Small-angle Scattering*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, 1995

- Carroll und Holloway 1994** CARROLL, M R. (Hrsg.) ; HOLLOWAY, J R. (Hrsg.): *Reviews in Mineralogy*. Bd. 30: *Volatiles in Magmas*. Mineralogical Society of America, 1994
- Chhabra et al. 1981** CHHABRA, R P. ; TIU, C ; UHLHERR, P H T.: A study of wall effects on the motion of a sphere in viscoelastic fluids. In: *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 59 (1981), S. 771–775
- Cruden et al. 1995** CRUDEN, A R. ; KOYI, H ; SCHMELING, H: Diapiric basal entrainment of mafic into felsic magma. In: *Earth and Planetary Science Letters* 131 (1995), S. 321–340
- De Kee und Chhabra 2002** DE KEE, D (Hrsg.) ; CHHABRA, R P. (Hrsg.): *Transport processes in bubbles, drops, and particles*. Taylor & Francis, New York, London, 2002
- Deganello et al. 1994** DEGANELLO, G ; DUCA, D ; MARTORANA, A ; FAGHERAZZI, G ; BENEDETTI, A: Pumice-supported Palladium Catalysts: II. Selective hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene. In: *Journal of Catalysis* 150 (1994), S. 127–134
- Denison et al. 1997** DENISON, C ; CARLSON, W D. ; KETCHAM, R A.: Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography: Part I. Methods and techniques. In: *Journal of Metamorphic Geology* 15 (1997), S. 29–44
- Dianoux und Lander 2002** DIANOUX, A J. (Hrsg.) ; LANDER, G (Hrsg.): *Neutron Data Booklet*. Neutrons for Science, Institut Laue-Langevin, April 2002
- Dingwell 1998** DINGWELL, D B.: Melt viscosity and diffusion under elevated pressures. In: HEMLEY, R J. (Hrsg.): *Ultrahigh-Pressure Mineralogy* Bd. 37. Mineralogical Society of America, 1998, S. 397–424
- Dingwell und Mysen 1985** DINGWELL, D B. ; MYSEN, B O.: Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melt at high pressure: a preliminary investigation. In: *Earth and Planetary Science Letters* 74 (1985), S. 266–274
- Dobson et al. 1996** DOBSON, D P. ; JONES, A P. ; RABE, R ; SEKINE, T ; KURITA, K ; TANIGUCHI, T ; KONDO, T ; KATO, T ; SHIMOMURA, O ; URAKAWA, S: In-situ measurement of viscosity and density of carbonate melts at high pressure. In: *Earth and Planetary Science Letters* 143 (1996), S. 207–215
- Domanus 1992** DOMANUS, J C. (Hrsg.): *Practical Neutron Radiography*. Kluwer Academic Publishers, 1992
- Dove 2002** DOVE, M T.: An introduction to the use of neutron scattering methods in mineral sciences. In: *European Journal of Mineralogy* 14 (2002), S. 203–224

- Eckert 1992** ECKERT, J.: Theoretical introduction to neutron scattering spectroscopy. In: *Spectrochimica Acta* 48 A(3) (1992), S. 271–283
- Faxén 1921** FAXÉN, H: *Einwirkung der Gefässwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit*, University of Uppsala, Sweden, Diss., 1921
- Faxén 1923** FAXÉN, H: Die Bewegung einer starren Kugel längs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres. In: *Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik* 17 (1923), S. 1–28
- Floriano et al. 1994** FLORIANO, M A. ; VENEZIA, A M. ; DEGANELLO, G ; SVENSSON, E C. ; ROOT, J H.: The structure of pumice by neutron diffraction. In: *Journal of Applied Crystallography* 27 (1994), S. 271–277
- Fratzl 1996** FRATZL, P: Kleinwinkelstreuung an komplexen Festkörpern: Beispiele aus Materialwissenschaft und Biologie. In: HÖLZLE, R (Hrsg.): *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* Bd. 27. Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 1996, S. C8.1–C8.14
- Fratzl 2003** FRATZL, P: Small-angle scattering in materials science - a short review of applications in alloys, ceramics and composite materials. In: *Journal of Applied Crystallography* 36 (2003), S. 397–404
- Frey 2003** FREY, F (Hrsg.): *Neutron Diffraction in Structure Research*. Bd. 218. Zeitschrift für Kristallographie, 2003
- Graetsch und Ibel 1997** GRAETSCH, H ; IBEL, K: Small angle neutron scattering by opals. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 24 (1997), S. 102–108
- Haberman und Sayre 1958** HABERMAN, W L. ; SAYRE, R M.: Motion of rigid and fluid spheres in stationary and moving liquids inside cylindrical liquids. In: *David Taylor Model Basin Report* 1143 (1958)
- Haubold 1996** HAUBOLD, H G.: Einführung in die Röntgenkleinwinkelstreuung. In: HÖLZLE, R (Hrsg.): *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* Bd. 27. Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 1996, S. C6.1–C6.30
- Holtz et al. 1999** HOLTZ, F ; ROUX, J ; OHLHORST, S ; BEHRENS, H ; SCHULZE, F: The effects of silica and water on the viscosity of hydrous quartzofeldspathic melts. In: *American Mineralogist* 84 (1999), S. 27–36
- Hölzle 1996** HÖLZLE, R (Hrsg.) ; Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich (Veranst.): *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie*. Bd. 27. 1996 (IFF-Ferienkurs)

- Hurd et al. 1989** HURD, A J. ; SCHAEFER, D W. ; SMITH, D M. ; ROSS, S B. ; LE MÉHAUTÉ, A ; SPOONER, S: Surface areas of fractally rough particles studied by scattering. In: *Physical Review B* 39 (1989), S. 9742–9745
- Kahle et al. 2003a** KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B: Is Faxén's correction function applicable to viscosity measurements of silicate melts with the falling sphere method? In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 112 (2003), S. 203–215
- Kahle et al. 2003b** KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: High-temperature furnace for dynamic neutron radiography. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 3717–3721
- Kahle et al. 2003c** KAHLE, A ; WINKLER, B ; RADULESCU, A ; SCHREUER, J: Small-angle neutron scattering study of volcanic rocks. In: *European Journal of Mineralogy* (2003). Akzeptiert
- Kanzaki et al. 1987** KANZAKI, M ; KURITA, K ; FUJII, T ; KATO, T ; SHIMOMURA, O ; AKIMOTO, S: A new technique to measure the viscosity and density of silicate melts at high pressure. In: MANGHNANI, M. H. (Hrsg.) ; SYONO, Y. (Hrsg.): *High-Pressure Research in Mineral Physics*. American Geophysical Union, Washington, D.C., 1987, S. 195–200
- Kühne und Bercher 2001** KÜHNE, G (Hrsg.) ; BERCHER, R (Hrsg.): *Proceedings des Anwender-Workshops zur Nutzung der Neutronenradiographie*. Bd. 01-01. Paul Scherrer Institut, Schweiz, Mai 2001
- Knothe und Wessels 1992** KNOTHE, K ; WESSELS, H: *Finite Elemente*. Springer-Verlag, 1992
- Kostorz 2003** KOSTORZ, G (Hrsg.): *Journal of Applied Crystallography*. Bd. 36: *Proceedings of the XIIth International Conference on Small-Angle Scattering*. International Union of Crystallography, 2003
- Kushiro 1978** KUSHIRO, I: Viscosity and structural changes of albite ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) melt at high pressures. In: *Earth and Planetary Science Letters* 41 (1978), S. 87–90
- LeBlanc und Secco 1995** LEBLANC, G E. ; SECCO, R A.: High pressure Stokes' viscometry: A new in situ technique for sphere velocity determination. In: *The Review of Scientific Instruments* 66 (1995), S. 5015–5018
- Lehmann und Kühne 2001** LEHMANN, E ; KÜHNE, G: Eigenschaften der Anlagen für Neutronenradiographie am Paul Scherrer Institut. In: *Proceedings des Anwender-Workshops zur Nutzung der Neutronenradiographie* Bd. 01-01 Paul Scherrer Institut, Schweiz, 2001, S. 13–17

- Lehmann et al. 1999** LEHMANN, E ; PLEINERT, H ; WILLIAMS, T ; PRALONG, C: Application of new radiation detection techniques at the Paul Scherrer Institut, especially at the spallation neutron source. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 424 (1999), S. 158–164
- Lucido et al. 1988** LUCIDO, G ; TRIOLO, R ; CAPONETTI, E: Fractal approach in petrology: Small-angle neutron scattering experiments with volcanic rocks. In: *Physical Review B* 38 (1988), S. 9031–9034
- Mandelbrot 1982** MANDELBROT, B B.: *The fractal geometry of the nature*. San Francisco, Freeman, 1982
- May 1992** MAY, R: Small angle techniques. In: WILSON, A J C. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography* Bd. C: Mathematical, Physical and Chemical Tables. Kluwer Academic Publishers (Dordrecht/Boston/London), 1992, S. 89–112
- Mori et al. 2000** MORI, S ; OHTANI, E ; SUZUKI, A: Viscosity of the albite melt to 7 GPa at 2000 K. In: *Earth and Planetary Science Letters* 175 (2000), S. 87–92
- Palmer 2001** PALMER, S B. (Hrsg.): *Nondestructive Testing and Evaluation: The sixth world conference on neutron radiography (Osaka, Japan, May 17–21, 1999)*. Bd. 16. Gordon and Breach Science Publishers, 2001
- Persikov et al. 1990** PERSIKOV, E S. ; ZHARIKOV, V A. ; BUKHTIYAROV, P G. ; POL'SKOY, S F.: The effect of volatiles on the properties of magmatic melts. In: *European Journal of Mineralogy* 2 (1990), S. 621–642
- Philpotts 1990** PHILPOTTS, A R.: *Principles of igneous and metamorphic petrology*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1990
- Philpotts et al. 1999** PHILPOTTS, A R. ; BRUSTMAN, C M. ; SHI, J ; CARLSON, W D. ; DENISON, C: Plagioclase-chain networks in slowly cooled basaltic magma. In: *American Mineralogist* 84 (1999), S. 1819–1829
- Press und Siever 1999** PRESS, F ; SIEVER, R: *Understanding Earth*. W. H. Freeman and Company, 1999
- Pynn 1990** PYNNE, R. *Neutron scattering: A primer*. Los Alamos Science. 1990
- Radlinski et al. 1996** RADLINSKI, A P. ; BOREHAM, C J. ; WIGNALL, G D. ; LIN, J-S: Microstructural evolution of source rock during hydrocarbon generation: a small-angle-scattering study. In: *Physical Review B* 53 (1996), S. 14152–14160

- Radlinski et al. 2000** RADLINSKI, A P. ; RADLINSKA, E Z. ; AGAMALIAN, M ; WIGNALL, G D. ; LINDNER, P ; RANDL, O G.: The fractal microstructure of ancient sedimentary rocks. In: *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000), S. 860–862
- Reed 1996** REED, S J B.: *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy in Geology*. Cambridge University Press, 1996
- Richet und Bottinga 1995** RICHEL, P ; BOTTINGA, P: Rheology and configurational entropy of silicate melts. In: STEBBINS, J F. (Hrsg.) ; McMILLAN, P F. (Hrsg.) ; DINGWELL, D B. (Hrsg.): *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts* Bd. 32. Mineralogical Society of America, 1995, S. 67–93
- Rieg und Hackenschmidt 2000** RIEG, F ; HACKENSCHMIDT, R: *Finite Elemente Analyse für Ingenieure*. C. Hanser Verlag, München, 2000
- Rinaldi 2002** RINALDI, R: Neutron scattering in mineral science: Preface. In: *European Journal of Mineralogy* 14 (2002), S. 195–202
- Scaillet et al. 1996** SCAILLET, B ; HOLTZ, F ; PICHAVANT, M ; SCHMIDT, M: Viscosity of Himalayan leucogranites: Implications for mechanisms of granitic magma ascent. In: *Journal of Geophysical Research* 101 (1996), Nr. B12, S. 27691–27699
- Scarfe et al. 1987** SCARFE, C. M. ; MYSEN, B. O. ; VIRGO, D.: Pressure dependence of the viscosity of silicate melts. In: MYSEN, B. O. (Hrsg.): *Magmatic processes: Physicochemical Principles* Bd. 1. Geochem. Soc., 1987, S. 59–67
- Schillinger 1999** SCHILLINGER, B: *Neue Entwicklungen zu Radiographie und Tomographie mit thermischen Neutronen und zu deren routinemäßigem Einsatz*, Technische Universität München, Diss., 1999
- Schmeling 1979** SCHMELING, H: *Numerische Konvektionsrechnungen unter Annahme verschiedener Viskositätsverteilungen und Rheologien im Mantel*, Johann Wolfgang Goethe-Universität Frankfurt a.M., Diss., 1979
- Schmeling 1988** SCHMELING, H: Numerical models of Rayleigh-Taylor instabilities superimposed upon convection. In: *Bulletin of the Geological Institutions of the University of Uppsala* 14 (1988), S. 95–109
- Schmidt 1994** SCHMIDT, P F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- Schmidt 1991** SCHMIDT, P W.: Small angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. In: *Journal of Applied Crystallography* 24 (1991), S. 414–435

- Sen et al. 2002** SEN, D ; MAZUMDER, S ; TARAFDAR, S: Pore morphology and pore surface roughening in rocks: a small-angle neutron scattering investigation. In: *Journal of Materials Science* 37 (2002), S. 941–947
- Snyder 1997** SNYDER, D: The mixing and mingling of magmas. In: *Endeavour* 21 (1997), S. 19–22
- Sparks 1978** SPARKS, R S J.: The dynamics of bubble formation and growth in magmas: a review and analysis. In: *Journal of Volcanology and Geothermal Reserach* 3 (1978), S. 1–37
- Stebbins et al. 1995** STEBBINS, J F. (Hrsg.) ; MCMILLAN, P F. (Hrsg.) ; DINGWELL, D B. (Hrsg.): *Reviews in Mineralogy*. Bd. 32: *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. Mineralogical Society of America, 1995
- Stixrude und Brown 1998** STIXRUDE, L ; BROWN, J M.: The earth's core. In: HEMLEY, R J. (Hrsg.): *Ultrahigh-Pressure Mineralogy* Bd. 37. Mineralogical Society of America, 1998, S. 261–282
- Stokes 1851** STOKES, G G.: On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums. In: *Transactions of the Cambridge Philosophical Society, part II* 9 (1851), S. 8–106
- Suzuki et al. 2002** SUZUKI, A ; OHTANI, E ; FUNAKOSHI, K ; TERASAKI, H ; KUBO, T: Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 29 (2002), S. 159–165
- Thiyagarajan 2003** THIYAGARAJAN, P: Characterization of materials of industrial importance using small-angle scattering techniques. In: *Journal of Applied Crystallography* 36 (2003), S. 373–380
- Thompson et al. 1987** THOMPSON, A H. ; KATZ, A J. ; KROHN, C E.: The microgeometry and transport properties of sedimentary rock. In: *Advances in Physics* 36 (1987), S. 625–694
- Ullmaier 1996** ULLMAIER, H: Detektoren. In: HÖLZLE, R (Hrsg.): *Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie* Bd. 27. Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich, 1996, S. B8.1–B8.26
- Urakawa et al. 2001** URAKAWA, S ; TERASAKI, H ; FUNAKOSHI, K ; KATO, T ; SUZUKI, A: Radiographic study on the viscosity of the Fe-FeS melts at the pressure of 5 to 7 GPa. In: *American Mineralogist* 86 (2001), S. 578–582
- Vontobel und Schillinger 2001** VONTOBEL, P ; SCHILLINGER, B: Stand der Neutronentomographie. In: KÜHNE, G (Hrsg.) ; BERCHER, R (Hrsg.): *Proceedings des Anwender-Workshops zur Nutzung der Neutronenradiographie* Bd. 01-01, Paul Scherrer Institut, Schweiz, Mai 2001, S. 32–34

- Weinberg und Schmeling 1992** WEINBERG, R F. ; SCHMELING, H: Polydiapirs: multiwavelength gravity structures. In: *Journal of Structural Geology* 14 (1992), S. 425–436
- White und Montana 1990** WHITE, B S. ; MONTANA, A: The effect of H₂O and CO₂ on the viscosity of sanidine liquid at high pressures. In: *Journal of Geophysical Research* 95 (1990), Nr. B10, S. 15683–15693
- Wilson und Prince 1999** WILSON, A J C. (Hrsg.) ; PRINCE, E (Hrsg.): *International Tables for Crystallography, Volume C: Mathematical, Physical and Chemical Tables*. Kluwer Academic Publishers, 1999
- Winkler 1999** WINKLER, B: Introduction to the application of neutron spectroscopy in the earth sciences. In: WRIGHT, K (Hrsg.) ; CATLOW, R (Hrsg.): *Microscopic Properties and Processes in Minerals*. Kluwer Academic Publishers, 1999, S. 93–144
- Winkler et al. 2002** WINKLER, B ; KNORR, K ; KAHLE, A ; VONTOBEL, P ; LEHMANN, E ; HENNION, B ; BAYON, G: Neutron imaging and neutron tomography as non-destructive tools to study bulk-rock samples. In: *European Journal of Mineralogy* 14 (2002), S. 349–354
- Wolf 1995** WOLF, G H.: Pressure effects on silicate melt structure and properties. In: STEBBINS, J F. (Hrsg.) ; MCMILLAN, P F. (Hrsg.) ; DINGWELL, D B. (Hrsg.): *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts* Bd. 32. Mineralogical Society of America, 1995, S. 505–561
- Wong et al. 1986** WONG, P ; HOWARD, J ; LIN, J-S: Surface roughening and the fractal nature of rocks. In: *Physical Review Letters* 57 (1986), S. 637–640

Anhang A

Veröffentlichungen

BAYON, G ; WINKLER, B ; KAHLE, A ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: Application of dynamic neutron imaging in the earth sciences to determine viscosities and densities of silicate melts. In: *Nondestructive Testing and Evaluation* 16 (2001), S. 287-296

KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B: Is Faxén's correction function applicable to viscosity measurements of silicate melts with the falling sphere method? In: *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 112 (2003), S. 203-215

KAHLE, A ; WINKLER, B ; HENNION, B ; BOUTROUILLE, P: High-temperature furnace for dynamic neutron radiography. In: *Review of Scientific Instruments* 74 (2003), S. 3717-3721

KAHLE, A ; WINKLER, B ; RADULESCU, A ; SCHREUER, J: Small-angle neutron scattering study of volcanic rocks. In: *European Journal of Mineralogy* (2003). Akzeptiert

WINKLER, B ; KNORR, K ; KAHLE, A ; VONTOBEL, P ; LEHMANN, E ; HENNION, B ; BAYON, G: Neutron imaging and neutron tomography as non-destructive tools to study bulk-rock samples. In: *European Journal of Mineralogy* 14 (2002), S. 349-354

APPLICATION OF DYNAMIC NEUTRON IMAGING IN THE EARTH SCIENCES TO DETERMINE VISCOSITIES AND DENSITIES OF SILICATE MELTS

G. BAYON^a, B. WINKLER^b, A. KAHLE^{b,*}, B. HENNION^c
and P. BOUTROUILLE^c

^a*Commissariat à l'Energie Atomique, Centre d'Etudes de Saclay
DRN/DRE/SIREN, F-91191 Gif sur Yvette Cedex;* ^b*Institut für
Geowissenschaften, Mineralogie/Kristallographie, Universität Kiel,
Olshausenstr. 40, 24098 Kiel, Germany;* ^c*Commissariat à l'Energie
Atomique, Centre d'Etudes de Saclay DSM/DRECAM/LLB,
F-91191 Gif sur Yvette Cedex*

(Received 3 July 2000)

The use of dynamic neutron imaging in combination with the falling sphere technique to measure viscosities and densities of silicate melts at high temperatures and moderate pressures is explored. The experimental set up of this technique at the neutron radiography facility of the Orphée reactor in Saclay (France) is described. First falling sphere experiments with a melt of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) composition show that it is possible to determine viscosities and densities with this technique. Absorption measurements of a bulk rock show that the contrast between different mineral species is sufficient for their detection. This allows the observation of processes like partial melting, melt segregation and mixing in inhomogeneous melts, which can be monitored in real time through a video system.

Keywords: Dynamic neutron imaging; Neutron radiography; Falling sphere technique; Viscosity; Density; Silicate melts

*Corresponding author. e-mail: ank@min.uni-kiel.de

INTRODUCTION

Viscosities and densities of silicate melts are key parameters in models aimed at understanding igneous and volcanological processes, as the mass and heat transfer within the Earth's interior is largely determined by these properties [1]. Unfortunately, the prediction of processes depending on the viscosity and density of a melt is very difficult due to the extremely strong dependence of melt viscosity on temperature and chemical composition. This behaviour is well known from the experimental data determined for a variety of homogeneous silicate melts at room pressure [2–8]. Viscosities can vary by more than 10 orders of magnitude between the super-liquidus conditions and the glass transition. Likewise, at constant temperature, one can observe changes in viscosity of the same magnitude as a function of composition. An example of such a dramatic influence of the composition on viscosity at constant temperature is the decrease of viscosity by 10 orders of magnitude on changing the melt composition from pure SiO_2 to diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) at 1500 K [9]. Generally, the temperature and compositional dependence of the viscosity becomes even greater at lower temperatures [9].

For experimental reasons, most currently available data for homogeneous melts concern simple compositions, free of dissolved volatiles, obtained at 1 atm and temperatures higher than 1500 K. However, petrological and volcanological processes of interest to earth scientists generally take place at temperatures much lower than 1500 K if they occur at low pressures, or at concomitantly high temperatures and high pressures. In addition, melts generally contain various amounts of volatiles, mainly H_2O , CO_2 and sulphur-bearing species. Hence, there is a considerable mismatch between the data actually needed for understanding igneous processes and the available melt viscosities [2, 10, 11]. This lack of data has much more severe consequences for the application of rheological models to magmas than the deviations of real magmas from homogeneous liquids, due to the existence of bubbles and crystals. It is generally thought that, as long as the volume fraction of inclusions such as bubbles and crystals is not too large (< 40 vol%), their effects on the viscosity are small compared to effects resulting from the compositional gradients in the melt [12–16].

Here, a unique tool is introduced to measure viscosities and densities at high temperatures and moderate pressures, which should also be applicable to inhomogeneous melts and melts containing volatiles. The method introduced here is based on dynamic neutron imaging, *i.e.*, the position sensitive real time measurement of the absorption of neutrons.

We propose to combine this technique, which will be presented in more detail below, with a conventional falling sphere viscosimeter. This combination will allow the determination of the viscosity and density of silicate melts by recording the fall of one or more spheres *in situ* and in real time. The falling sphere technique has already been adapted for high pressure inserts at synchrotron sources [17]. However, a major advantage of measuring neutron absorption instead of X-ray absorption is the two order of magnitude increase in the length of the section through which the fall of the sphere can be monitored. While in synchrotron experiments the distance traversed by the sphere is of the order of 1 to 4 mm [17, 18], a distance of more than 80 mm can be monitored with our experimental set up. This large distance will not only allow much more precise measurements, but also allow the use of inhomogeneous melts. Secondly, the sample volume is very large (60000 mm^3), so that the influence of the walls of the container on the measurements is minimal in comparison to the X-ray experiments, where sample volumes in the range of 10 mm^3 or less have been used [17]. Thirdly, the measurement times can be extended to several hours or even days, thus allowing the observation of very slowly falling spheres or other slow processes. Incidentally, the imaging capabilities can be used to monitor melt degassing, crystallization and bubble formation. It should also be pointed out, however, that the large sample size used in the dynamic neutron imaging technique will prevent measurements at pressures above about 5 kbar, in contrast to the X-ray approaches.

EXPERIMENTAL

The experiments have been performed on the neutron radiography facility associated with the Orphée reactor (CEA-Saclay). This facility has been described in several publications and during previous world

conferences on neutron radiography [19]. Most of the work in industrial inspections is concerned with production controls on pyrotechnic equipment, 90% of it connected with the European space programs such as for the ARIANE 4 and 5 rockets. The facility keeps the leading position in Europe with more than 2500 films processed per year. The feasibility of real time imaging with the equipment in Saclay has been demonstrated by an analysis of the circulation of freon-free refrigerants [20].

For the experiments, a resistor type furnace is used, in which the sample is heated by radiation. It is specifically designed for neutron transmission measurements and is practically transparent for neutrons. The heating elements of the furnace consist of thin niobium sheets, which limit the maximum temperature to $\sim 1800^\circ\text{C}$. The hot-zone of the furnace, in which only marginal temperature gradients exist, is about 120 mm long. To prevent oxidation of the heating elements, the furnace is evacuated. The crucibles currently in use are made of graphite. They are approximately 12 cm long and have a diameter of about 3.5 cm. In the current experimental set up, Hafnium-spheres with diameters between 2.5 and 5 mm are used. The experimental set up with the furnace and the last part of the neutron guide is shown in Figure 1.

The neutron radiography facility has the following features. A neutron flux of 5×10^8 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ is supplied by the Orphée reactor. The fall of the sphere can be monitored in real time through a video system. The video system consists of a NE 426 scintillator screen, a Nocticon tube type video camera (5×10^{-4} Lux) without intensifier and a Sapphire image processor from Quantel Ltd. The storage of images is achieved on magnetic discs for fixed images or on video tapes for dynamic recordings. This equipment as used at Orphée results in an image size of about $70 \times 50 \text{ mm}^2$.

Bubble-free glasses used in the first experiments with compositions of diopside ($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$) and anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) were produced in collaboration with D. B. Dingwell (University of Bayreuth). For the experiments intended to investigate the capability of neutron radiography as an imaging technique for rocks, cylindrical samples of granite were used.

It is worthwhile noting that the experimental set up is extremely flexible. Other types of furnaces can be used in applications which

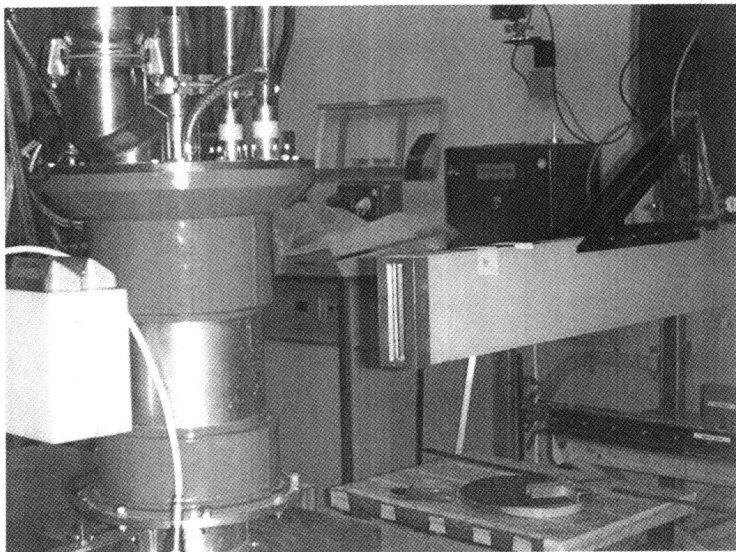


FIGURE 1 Experimental set up for the neutron radiography with furnace and neutron guide.

require lower or higher temperatures, as long as they do not absorb neutrons too strongly. While the position and direction of the incident beam is fixed, and the area which can be illuminated by neutrons is constrained by the geometry of the neutron guide, there is ample space for the construction of additional experimental facilities. As the furnace, melt and graphite are essentially transparent for neutrons, the Hf-sphere can easily be detected, as shown in Figure 2.

Currently, one or more Hf-spheres are placed on top of the glass before the experiment starts. In order to improve these starting conditions, a mechanism which allows us to release the spheres by remote control during an experiment is being constructed. With this additional device, it will be possible to release up to five spheres onto the centre of the melt.

While the measurement shown in Figure 2 was recorded with a photographic film, real time measurements were recorded with the video equipment described above. The spatial resolution is significantly lower than that obtained with the 'static' film measurements. However, even for relatively small spheres, this resolution is still sufficient.

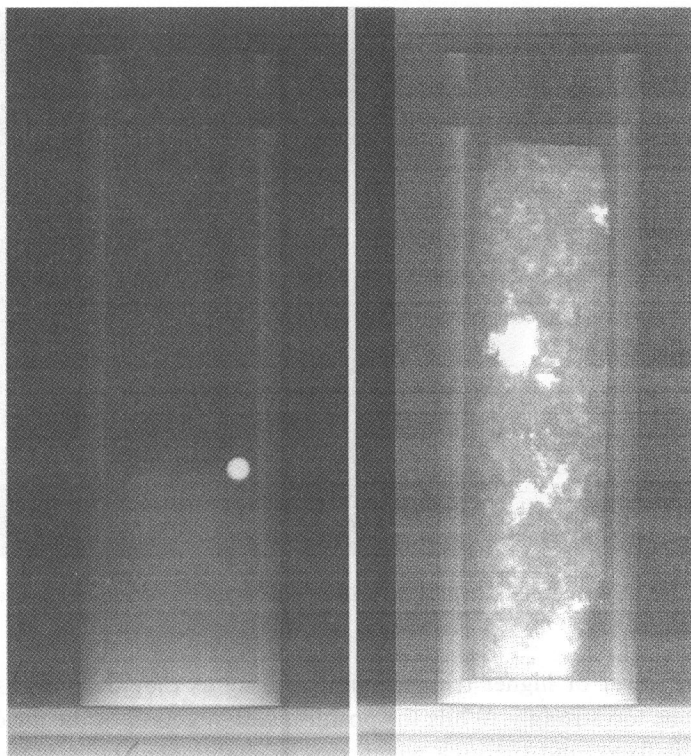


FIGURE 2 Left: Neutronographic measurement of a glass and a Hf-sphere. It should be pointed out that the quality of the original pictures is significantly higher – there has been a loss of resolution and contrast on scanning the original film. Right: Neutronographic measurement of a granitic rock demonstrating that the absorption contrast between different mineral species is sufficient for their detection. The more strongly absorbing grains are mica crystals, which contain an appreciable amount of hydrogen.

For the general use of neutron radiography to image processes like bubble formation, degassing or the beginning of partial melting, it is necessary to be able to distinguish different minerals in a sample. We have therefore investigated whether the different minerals in a typical rock can actually be distinguished. In Figure 2 (right), a neutron radiograph of a granitic rock can be seen. Clearly, the different grains can be recognized on a length scale of about 1 mm. This resolution is a necessary requirement for the observation of melt segregation and the occurrence of partial melting.

PRELIMINARY RESULTS

The analysis of the data obtained with the falling sphere viscosimeter is based on Stokes' law, in which the viscosity η is given by:

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_{\text{sphere}} - \rho_{\text{melt}})}{9v_t} C_F \quad (1)$$

where r is the radius of the sphere, g the acceleration due to gravity, v_t the terminal velocity of the sphere and C_F the Faxen correction factor, which corrects for the drag exerted by the wall on the sphere. ρ_{sphere} and ρ_{melt} are the densities of the sphere and the melt, respectively. The examination of a sample heated in an off-line experiment showed that in favorable conditions the sphere will fall down in a straight line. This is important, as Stokes' law is based on the assumption of laminar flow, and turbulence in the melt will lead to erroneous conclusions. One of our first on-line experiments was successful in that it showed that the fall of a sphere can be monitored in real time with the video equipment, which has a significantly lower spatial resolution than the photographic plates. Typical pictures of a falling sphere within a melt are shown in Figure 3.

In this feasibility study, the temperature could not be controlled accurately, and comparatively large heating currents were used. The fall of the sphere began at a temperature of about 1250°C. It took

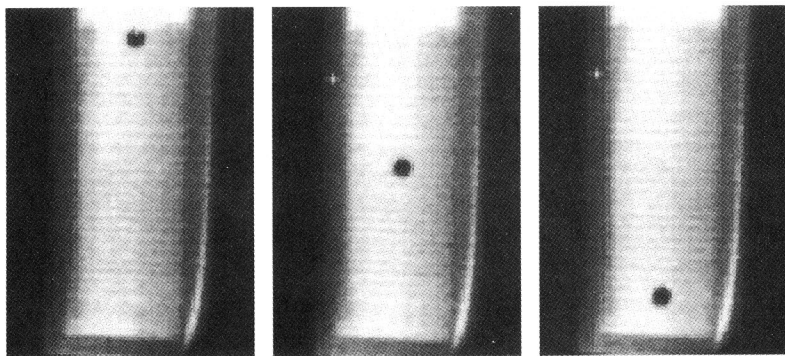


FIGURE 3 Typical recording of a falling sphere experiment at a temperature of about 1250°C with a Hf-sphere falling down straight to the bottom. It took the sphere several minutes to reach the bottom of the crucible.

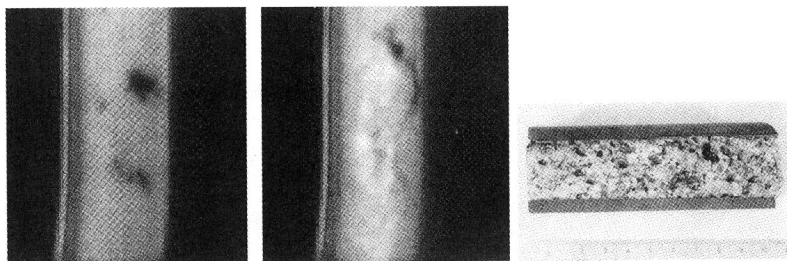


FIGURE 4 Neutron imaging of partial melting in a granite. Left and middle: real-time observations, right: sample after the experiment.

several minutes before the bottom of the crucible was reached. It could be observed *in situ* that turbulence occurred in the melt, probably due to temperature inhomogeneities caused by the rapid heating or a possible reaction of the graphite with the melt. Hence, the sphere did not fall in a straight line and therefore the data could not be used to determine the viscosity of the melt accurately. An analysis of a few images, however, showed the correct order of magnitude for the viscosity.

The experiment aimed at determining the capabilities of dynamic neutron imaging to observe partial melting in natural samples was also successful in that the bubble formation due to the breakdown of the less stable minerals, such as biotite ($\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})[(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$) could be clearly observed. In Figure 4, the cooled granitic melt after the melt process is shown.

This experiment was carried out under high vacuum, and hence the degassing occurred very rapidly and violently. The next step is therefore to construct a gas-tight cell, so that the degassing can be observed under more realistic vapour pressures.

DISCUSSION

In this contribution, a feasibility study has been presented for a new method to measure the densities and viscosities of melts based on dynamic neutron imaging. The preliminary results clearly show that it is possible to determine the viscosities with this technique. Densities can then be determined by comparison of the velocity of spheres

differing in size or density. The next steps will be to perform measurements at comparatively low temperatures over long times to establish the precision of the technique. Planned future developments include the construction of a high pressure bomb, so that measurements with melts containing volatile components can be performed while maintaining an external pressure of a few kbar.

The absorption contrast for various silicates is sufficient to resolve individual grains in rather large pieces of rock. This feature will allow the *in situ* imaging of partial melting, melt segregation, mixing in inhomogeneous melts and the onset of crystallization. For all these processes, petrologists have up to now relied on the analysis of quenched samples. New insights will certainly flow from the fundamentally new approach proposed here.

Acknowledgements

The melts were produced in collaboration with D. B. Dingwell (University of Bayreuth, Germany). AK and BW would like to thank the German Science Foundation (DFG) for financial support (project Wi 1232/9-1).

References

- [1] Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B. Eds. (1995). *Structure, Dynamic and Properties of Silicate Melts*, **32**, Reviews in Mineralogy, MSA.
- [2] Urbain, G. *et al.* (1982). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**, 1061.
- [3] Hetherington, G. *et al.* (1964). *Phys. Chem. Glasses*, **5**, 130.
- [4] Taylor, T. D. and Rindone, G. E. (1970). *Amer. Ceram. Soc.*, **53**, 692.
- [5] Cukierman, M. and Uhlmann, D. R. (1973). *J. Geophys. Res.*, **86**, 7951.
- [6] Neuville, D. R. *et al.* (1993). *Contrib. Mineral. Petrology*, **113**, 572.
- [7] Neuville, D. R. and Richet, P. (1991). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 1011.
- [8] O'M Bockris, J. *et al.* (1956). *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 299.
- [9] Richet, P. and Bottinga, P. (1995). In: *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, Edited by Stebbins, J. F., McMillan, P. F. and Dingwell, D. B., Reviews in Mineralogy, MSA, **32**, 67.
- [10] Bottinga, Y. and Weill, D. F. (1972). *Amer. J. Sci.*, **272**, 438.
- [11] Scarfe, C. M., Mysen, B. O. and Virgo, D. (1987). In: *Magmatic Processes: Physicochemical Principles*, Edited by Mysen, B. O. (Geochem. Soc.), **1**, 59.
- [12] Spera, F. J. *et al.* (1988). *J. Geophys. Res.*, **93**, 10273.
- [13] Bagdassarov, N. S. and Dingwell, D. B. (1992). *J. Volcan. Geotherm. Res.*, **50**, 307.
- [14] Ryerson, F. J. *et al.* (1988). *J. Geophys. Res.*, **93**, 3421.
- [15] Lejeune, A. M. and Richet, P. (1995). *J. Geophys. Res.*, **100**, 4215.
- [16] Stein, D. J. and Spera, F. J. (1992). *J. Volcan. Geotherm. Res.*, **49**, 157.

- [17] Kanzaki, M., Kurita, K., Fujii, T., Kato, T., Shimomura, O. and Akimoto, S. (1987). In: *Geophysical Monograph: High Pressure Research in Mineral Physics* Edited by Manghani, M. H. and Syono, Y. (Terra Scientific Publishing Company, Tokyo, American Geophysical Union), **39**, 195.
- [18] Dobson, D. P. *et al.* (1996). *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**, 207.
- [19] Bayon, G. and Person, J. L. (1987). In: *Proceedings of the Second World Conference on Neutron Radiography, Paris, France (June 16–20)* Edited by Barton, J. P. (D. Reidel Publishing Company), **2**, 103.
- [20] Du Parquet, J. and Bayon, G. (1994). In: *Proceedings of the Fourth World Conference on Neutron Radiography, San Francisco, USA (May 10–16)* Edited by Barton, J. P. (Gordon and Breach), **4**, 65.

Is Faxén's correction function applicable to viscosity measurements of silicate melts with the falling sphere method?

Andreas Kahle^{a,*}, Björn Winkler^a, Bernard Hennion^b

^a *Abt. Kristallographie, Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt, Senckenberganlage 30, 60054 Frankfurt a.M., Germany*

^b *DSM/DRECAM/LLB, Centre d'Etudes de Saclay, Commissariat à l'Energie Atomique, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France*

Received 2 January 2003; received in revised form 16 April 2003

Abstract

The applicability of the often employed Faxén correction function for viscosity measurements of silicate melts at high temperatures with the falling sphere method has been investigated. Dynamic neutron radiography was used for the in situ and real time observation of spheres falling axially in a melt contained in crucibles with discontinuously changing diameters. Ratios of sphere diameters, d , to crucible diameters, D , were 0.06–0.25, which covers most of the relevant range in which falling sphere experiments are carried out. Experiments were conducted at temperatures of 1045–1110 °C resulting in melt viscosities of about $\eta = 10^2$ Pa s. Flow around spheres was fully laminar as maximum Re numbers were 10^{-3} . The widely used Faxén correction function was found to significantly over-compensate the retarding effect of the crucible walls on the sphere velocity.

© 2003 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

PACS: 61.12.Ex; 83.85.Cg; 83.85.Jn

Keywords: Falling sphere method; Faxén correction factor; Wall effect; Viscosity; Silicate melts

1. Introduction

The determination of melt viscosities η with the falling sphere method is based on Stokes' law [1]:

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_{\text{sphere}} - \rho_{\text{melt}})}{9v}, \quad (1)$$

where g is the acceleration due to gravity, r the sphere radius, ρ_{sphere} the sphere density, ρ_{melt} the melt density and v the sphere velocity. Stokes' law is valid for the case of a slow and steady fall of a rigid

* Corresponding author.

E-mail address: kahle@kristall.uni-frankfurt.de (A. Kahle).

Nomenclature

C	correction function
d	sphere diameter
D	crucible diameter
g	acceleration due to gravity
r	sphere radius
Re	Reynolds number
v	sphere velocity

Greek letters

η	melt viscosity
ρ_{melt}	melt density
ρ_{sphere}	sphere density

sphere through a Newtonian liquid of infinite extent. In practice, falling sphere experiments are usually performed in cylindrical containers. To account for the retarding effect of the container walls on the sphere motion (also known as wall effect) a correction factor, denoted as C , is therefore introduced. Several correction factors were proposed in the past [2–4]. However, the theoretically derived correction function by Faxén [5,6]:

$$C = 1 - 2.104 \left(\frac{d}{D} \right) + 2.09 \left(\frac{d}{D} \right)^3 - 0.95 \left(\frac{d}{D} \right)^5, \quad (2)$$

where d is the sphere diameter and D the container diameter, is the most widely used function in today's high temperature and high pressure falling sphere experiments of silicate melts [7–18]. This correction function is derived on the assumption that the d/D ratio is sufficiently small compared with unity and that the Reynolds number ($Re = dv\rho_{\text{melt}}/\eta$) approaches zero. The applicability of Faxén's correction has been tested for a variety of liquids [3,19]. However, we know of no experimental validation on the applicability of this correction for silicate melts at high temperature conditions. Here, we do not intend to discuss the derivation of correction factors, but want to report on the applicability of such a correction and on a possible technique for their experimental determination.

Such an investigation requires in situ measurements of samples with a wide range of d/D values. This is possible by dynamic neutron radiography, where falling spheres can be observed in real time and in situ at high temperature [20]. Dynamic neutron radiography is the time- and position-sensitive measurement of the attenuation of a parallel neutron beam due to absorption of the neutrons. The possibility of using large samples allows to discontinuously change the inner diameter of the sample container, and hence change d/D within a single sphere fall. The influence of different d/D ratios on the sphere velocity, and correspondingly on the viscosity can then be observed. Therefore, neutron radiography can give unique information about whether a theoretical correction function is applicable for certain experimental conditions.

In some experiments with the falling sphere method, not only a correction for the effect of container or capsule walls on the sphere velocity is employed, but also a correction accounting for the finite container length, the so-called 'end effect', is used [12,21–23]. However, as other experimentators [7,9,16] do not

correct their viscosities the application of such an end correction remains controversial. Here, it will be shown that in our experiments this effect is irrelevant as a slowing down of spheres when approaching the crucible bottom is not observed. Hence, this effect was not accounted for in the evaluation procedure.

2. Experimental details

2.1. Instrumentation

The experiments were performed at the neutron radiography facility associated with the Orphée reactor and in co-operation with the Laboratoire Léon Brillouin (LLB), Saclay, France. The radiography station is situated at the end of a neutron guide viewing a cold source. The neutron flux is 5×10^8 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ and illuminates a sample area of about $60 \text{ mm} \times 95 \text{ mm}$. After the sample the transmitted intensity is recorded with a position-sensitive detector. Images can be recorded either on photographic films (static imaging) or on video tapes (dynamic imaging) along with direct storage on a hard disk of a PC as used in our set-up. The video system is based on a NE 426 scintillator screen, Nocticon tube type video camera without intensifier and a Sapphire image processor from Quantel Ltd. The spatial resolution of the video equipment is significantly lower than that of photographic film or image plates [20]. It is, however, sufficient to detect spheres with a diameter of 2.5 mm. The time resolution, which may be chosen to be as small as $1/25 \text{ s}$, is much better than is required for our investigations. Part of the experimental set-up is shown in Fig. 1.



Fig. 1. Experimental set-up. The end of the neutron guide is shown at the right. The neutron converter, scintillator and video camera are enclosed in the rectangular box behind the tube furnace. The height of the furnace is 300 mm.

Table 1
Density and neutron cross-section data of elements used in our falling sphere experiments [28]

Element	Gd	Er	Hf	Ta
Density (g cm^{-3})	7.89	9.05	13.30	16.60
Cross-section (barn)				
Absorption	48890	159.2	104.1	20.6
Scattering	192	9.3	10.2	6.0
Total	49082	168.5	114.3	26.6

1 barn = 10^{-28} m².

2.2. Furnace

A custom-made vertical tube furnace was used for our experiments. This furnace was especially designed for neutron transmission experiments. Therefore, only weakly absorbing and scattering materials were used for the construction. It mainly consists of two ceramic tubes and a heating element of Kanthal wire. The height of the furnace is 300 mm, the diameter of the inner tube is 50 mm. The maximum temperature is about 1250 °C.

2.3. Spheres

Useful materials from which spheres may be manufactured have to have a much larger neutron absorption cross-section than those elements of which usually a silicate melt is composed of, and a high melting point. The large difference in the absorption cross-section is needed to obtain a sufficient contrast between sphere and melt in the videos. This requirement is fulfilled by gadolinium (Gd), erbium (Er), hafnium (Hf) and tantalum (Ta). Densities, absorption and scattering cross-sections of these elements are listed in Table 1. Spheres with nominal diameters of 2.5–5 mm were machined, deviations from an ideal sphere shape were less than ± 10 μm .

2.4. Crucibles

The crucibles were made of graphite. Graphite was used because it is not wetted by the melt and reasonably transparent for neutrons. The crucibles were 120 mm long and had an outer diameter of 47 mm. These dimensions allowed to discontinuously change the inner diameter. Crucibles with three different geometries were used. The difference between them was the number of steps (two, one or no steps) inside the crucibles. This can be seen from Fig. 2, in which cross-sections of the three crucibles are shown.

Although graphite is oxidised at high temperature in the presence of oxygen, we achieve running times of several hours as only very little air enters the furnace during the experiments.

2.5. Sample

A glass (trade name N-KF9 from Schott Company, Mainz, Germany) of optical quality was chosen for this investigation to ensure homogeneity and the absence of bubbles and crystals. The room temperature density of N-KF9 is 2.43 g cm^{-3} and the glass transition temperature T_g is 476 °C [24]. Cylindrical

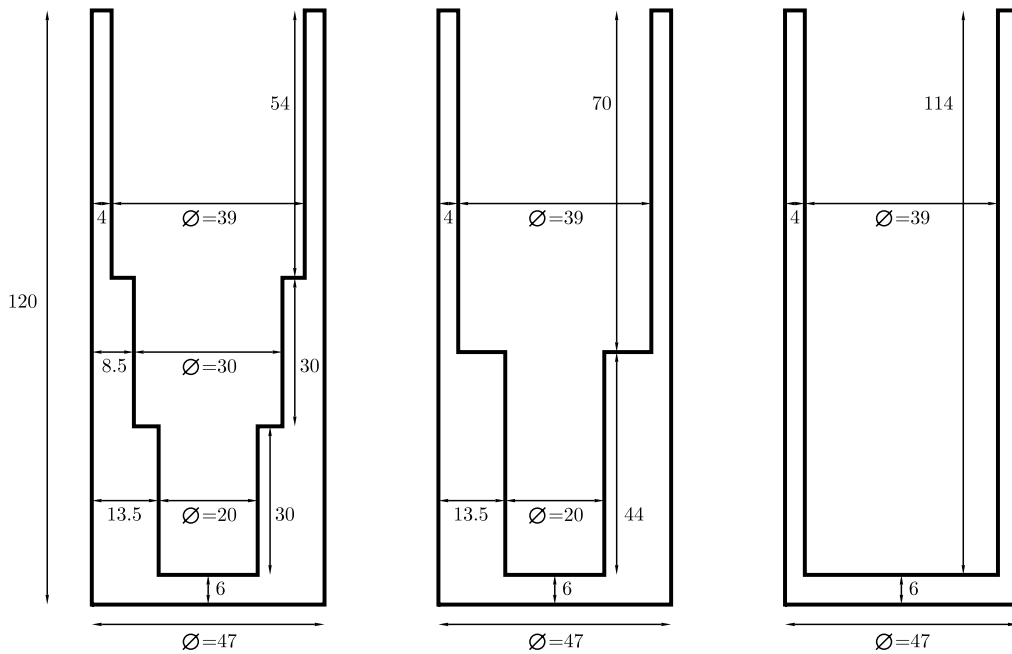


Fig. 2. Cross-sections of the three different graphite crucibles used in viscosity measurements: (left) two-step crucible; (middle) one-step crucible; (right) no-step crucible. Dimensions are given in mm.

samples of appropriate dimensions were drilled from a large glass block. The composition of the glass was determined by electron microprobe analysis (Table 2). The samples were inspected optically after the experiments and were found still transparent and free from bubbles.

2.6. Experiments

In total, four viscosity experiments with crucibles of three different geometries (Fig. 2) were performed. Spheres with diameters of 2.5–5 mm and the dimensions of the crucibles result in a d/D range of 0.06–0.25. The two-step crucible was used at 1045 °C, the two one-step crucibles were used at 1055 and 1110 °C, and the no-step crucible was used at 1070 °C. These experimental conditions resemble typical conditions in which falling sphere experiments are usually carried out. After heating the samples to the desired

Table 2
Composition of N-KF9 glass determined by electron microprobe (JEOL, JXA-8900R)

Oxide	Composition (wt.%)
SiO ₂	73.33 (43)
Na ₂ O	19.28 (34)
TiO ₂	5.11 (30)
Al ₂ O ₃	2.05 (7)
Sb ₂ O ₃	0.27 (3)

Operating conditions were: 15 kV accelerating voltage, 8 nA beam current, 10 μm beam diameter.

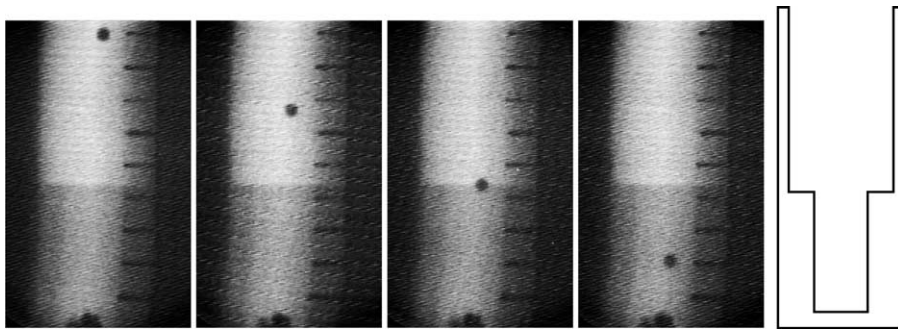


Fig. 3. Extracted frames from a neutron radiography recording of a falling sphere experiment. The horizontal bars on the right of each frame are 10 mm apart. The diameter of the strongly absorbing Gd sphere is 3.97 mm, the falling time about 7 min. The inner crucible diameter in the upper part (lighter area) is 39 mm, in the lower part (darker area) only 20 mm. The lower part appears darker than the upper part due to an increase in the neutron absorption and scattering caused by thicker crucible walls. At the bottom of the crucible spheres used in previous measurements are piled up. Right: cross-section of the corresponding one-step crucible used in this experiment.

temperature, they were held at this temperature for about 1.5 h to ensure thermal equilibrium. Experiments were made with spheres of different materials (Gd, Er, Hf and Ta) covering a broad range of diameters and densities. During an experiment and after the thermal equilibrium period spheres were successively released into the melt. If one sphere had reached the bottom of the crucible the next one was put on top of the melt. As the surface tension of the melt prevented the fall of the smaller spheres, they had to be forced a few millimetres into the melt. Afterwards, the spheres accelerated due to gravity. In each of the experiments, up to 12 different spheres were released into the melt. Fig. 3 shows a typical sequence of a video obtained with neutron radiography demonstrating the fall of a Gd sphere in an one-step crucible. All videos were recorded with a rate of 4 frames s^{-1} except for the experiment at 1110 °C which was recorded with 10 frames s^{-1} to ensure a large number of data points. Thus, a sphere fall of 5 min recorded with 4 frames s^{-1} yields 1200 data points for the determination of the sphere velocity.

The data analysis of the video recordings with the falling curves is based on pattern-recognition software (WINalyze, Mikromak Company, version 1.4/2D). This software is capable of automatically tracking the position of a sphere as a function of time by pattern matching, giving the desired velocity which is then used for the determination of a viscosity from Eq. (1). The viscosity is subsequently multiplied by a dimensionless correction factor C obtained from Eq. (2) with known sphere and crucible diameter.

The calculation of viscosities using Eq. (1) requires knowledge of sphere and melt densities. As the thermal expansion of spheres and melt are both in the order of $10^{-5} K^{-1}$, the $\Delta\rho = (\rho_{\text{sphere}} - \rho_{\text{melt}})$ term in Eq. (1) will essentially be independent of temperature [17]. This justifies using room temperature values for the densities of the spheres and the glass. The error introduced on melt viscosities by this simplification is estimated to be less than 1%.

3. Results

Fig. 4 shows typical falling curves of two spheres used in an experiment with a no-step crucible. After a first phase, in which the sphere accelerates, it acquires a constant velocity, thereby demonstrating the

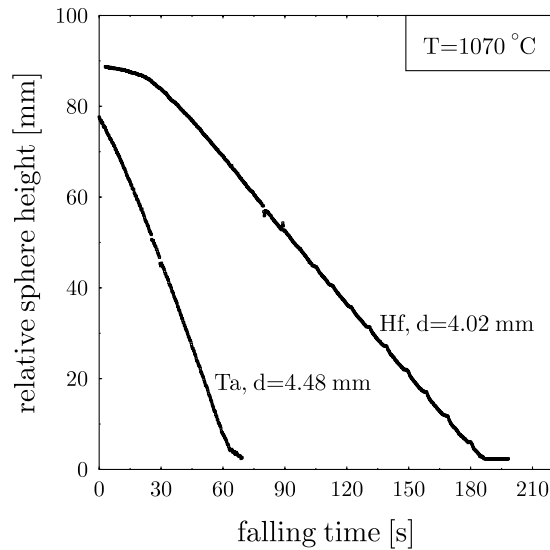


Fig. 4. Raw data of two exemplary spheres falling in a silicate melt (N-KF9) in a no-step crucible at 1070 °C. Sphere material and diameter are given in the plot. Video recording rate was 4 frames s^{-1} . The slope of the curves gives the velocity. The spheres reach their terminal velocity after an acceleration phase. The velocity determination is carried out at the steepest range of the curve. These plots additionally would allow a detection of possible temperature gradients. From the curves it can be seen that a slowing down of the spheres towards the crucible bottom is not observed, hence an end effect correction was not taken into account. The first impression that there is an end effect in the Ta curve is due to an artefact. The Ta sphere, when approaching the bottom, lands on top of a pile of spheres used in previous experiments and then slides down this pile slowly. Hence, these data have to be disregarded.

absence of a thermal gradient. The constant velocity is evident from the linear position–time dependence. In this respect it has to be mentioned that the slight scattering of the raw data is an artefact introduced by the automatic evaluation procedure, as sometimes weak contrasts between sphere and melt (Fig. 3) lead to small errors in the pattern matching procedure. However, this effect is negligible for the determination of the sphere velocity.

The two curves in Fig. 4 exemplarily demonstrate the precision with which the velocity can be determined. A linear fit at the steepest range of the curves yields a velocity with an error of only 0.08% in case of the Hf sphere and 0.24% in case of the Ta sphere.

In Fig. 5, a sphere fall in an one-step crucible is shown. When the Ta sphere reaches the height at which the diameter, and hence the d/D ratio, changes, its velocity may decrease if the increase of the drag on the sphere is sufficiently large. This would manifest itself in a change of the slope in the position–time diagram. The apparent viscosities obtained from the velocities via Stokes' law above and below a step (η_{top} and η_{bottom}) then differ only due to the effect of the finite crucible diameter on the sphere velocity. An optimal correction factor applied to both apparent viscosities should lead to a single viscosity value.

Fig. 6 shows the observed fall of a Gd sphere in an one-step crucible plus a theoretical velocity (dashed line in the figure) which will be explained below. As was described for Fig. 5, when the sphere reaches the step, its velocity decreases due to a larger drag on the sphere caused by a larger d/D ratio. Evaluation of the two viscosities (η_{top} and η_{bottom}) from the observed velocities yield a η_{top} of 188.3 Pa s and a η_{bottom} of 192.5 Pa s. If Faxén's correction (Eq. (2)) is applied, η_{top} decreases to $\eta_{top, Fax} = 148.4$ Pa s ($C = 0.7880$

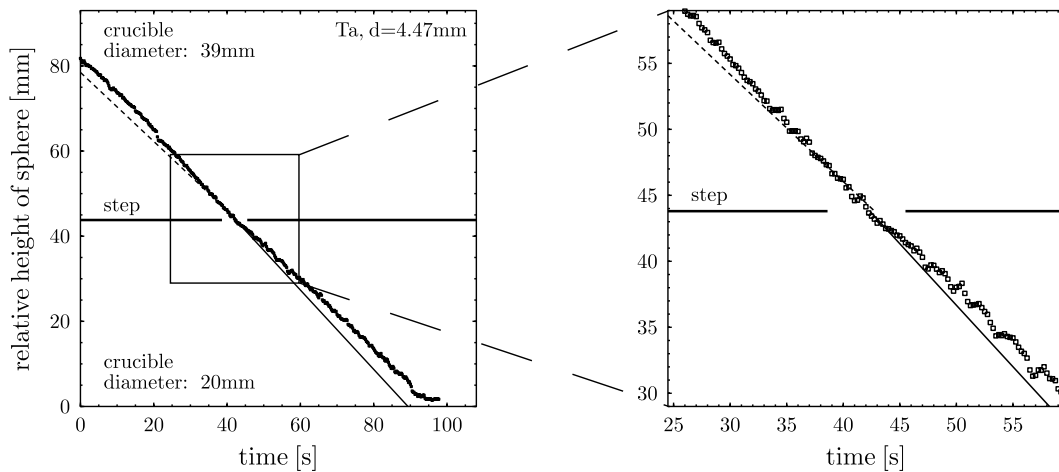


Fig. 5. Falling curve of a Ta sphere falling in a silicate melt (N-KF9) in a one-step crucible at 1055 °C. The enlarged part of the transition zone around the step is shown in the right picture in more detail. Diameter of sphere and crucible and sphere material are given in the plot. The curve is bent at the step. The horizontal line indicates the step height inside the crucible. The solid line is a linear fit to data points in the upper part, but continued and visible only in the lower part, thereby demonstrating the influence of the crucible diameter on the sphere velocity. The dashed line is an analogous linear fit to data points in the lower part, but extrapolated and visible only in the upper part showing the time dependence of the sphere position to shorter falling times. The scattering in the lower part of the curve is due to the increased wall thickness complicating the pattern matching applied in the evaluation.

for $d/D = 0.1018$) and η_{bottom} to $\eta_{\text{bottom,Fax}} = 115.2 \text{ Pa s}$ ($C = 0.5984$ for $d/D = 0.1985$). This significant difference between $\eta_{\text{top,Fax}}$ and $\eta_{\text{bottom,Fax}}$ which is beyond experimental uncertainties implies that the Faxén correction is too large as the value obtained for $\eta_{\text{bottom,Fax}}$ from the lower crucible part is much lower than $\eta_{\text{top,Fax}}$. In other words, if Faxén's corrections were appropriate both values would have matched. Clearly, this is not the case as the values do not coincide. The theoretical velocity illustrates the velocity with which the Gd sphere should have fallen in order to yield a viscosity of 148.4 Pa s which is the Faxén corrected value obtained from the upper crucible part.

In Fig. 7, a second example of the influence of different d/D values on the velocity is shown. Here, a Ta sphere reaches the step, changes its velocity, but not as much as is expected when the Faxén correction is applied. This is, again, evident from the indicated theoretical velocity (dashed line) which is smaller than the observed one. The viscosities from above and below the step were calculated to be $\eta_{\text{top}} = 622.8 \text{ Pa s}$ and $\eta_{\text{bottom}} = 727.9 \text{ Pa s}$. After application of Eq. (2), η_{top} decreases to $\eta_{\text{top,Fax}} = 489.8 \text{ Pa s}$ ($C = 0.7865$ for $d/D = 0.1026$) and η_{bottom} to $\eta_{\text{bottom,Fax}} = 433.5 \text{ Pa s}$ ($C = 0.5956$ for $d/D = 0.25$). It is striking that $\eta_{\text{bottom,Fax}}$ is again too low compared with $\eta_{\text{top,Fax}}$ so that both values do not coincide. One can conclude that a smaller correction would be more appropriate to bring the two values in accordance. This behaviour that values for $\eta_{\text{bottom,Fax}}$ are smaller than values for $\eta_{\text{top,Fax}}$ is observed in all our experiments.

The temperature dependence of the N-KF9 melt (experimental results plus reference data) is shown in Fig. 8. In this overview, one can see that all viscosities obtained from lower crucible parts ($\eta_{\text{bottom,Fax}}$) lie below the viscosities obtained from upper parts ($\eta_{\text{top,Fax}}$). Data points in this figure represent the average viscosity values obtained from the fall of up to 12 spheres per experiment (see caption for explanation of data points). This minimises the error in the viscosity to be about 0.015 log units. A

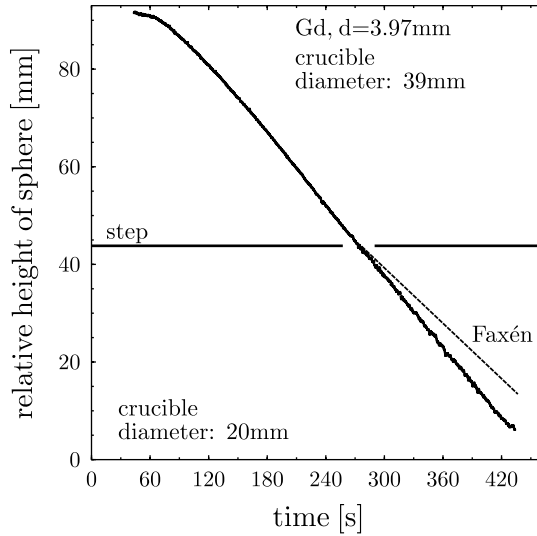


Fig. 6. Falling curve of a Gd sphere falling in a silicate melt (N-KF9) in an one-step crucible at 1055 °C. Diameter of sphere and crucible and sphere material are given in the plot. The curve is bent at the step. The horizontal line indicates the step height inside the crucible. The dashed line represents the theoretical velocity at which the sphere should have travelled in order to give the same viscosity value after Faxén’s correction is applied as can be determined from the upper sphere velocity. The observed sphere velocity in the lower crucible part is 29% larger than the theoretical velocity. A slowing down of the sphere towards the crucible bottom is not observed implying that an end effect is negligible.

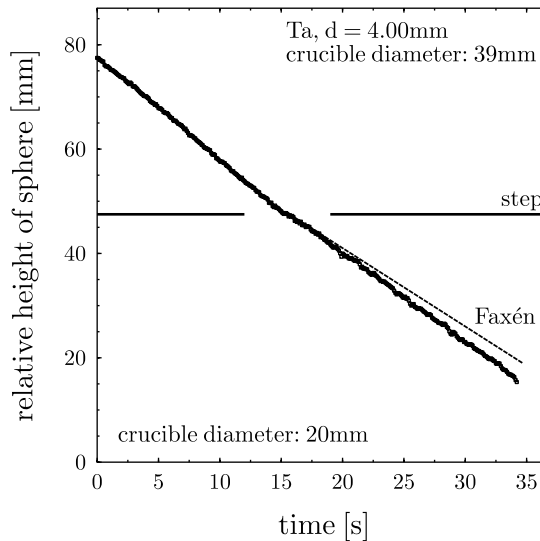


Fig. 7. Falling curve of a Ta sphere falling in a silicate melt (N-KF9) in an one-step crucible at 1110 °C. The curve is bent at the step. The horizontal line indicates the step height inside the crucible. The dashed line represents the theoretical velocity at which the sphere should have travelled, so that $\eta_{top,Fax}$ and $\eta_{bottom,Fax}$ match each other after the application of Faxén’s correction. The observed sphere velocity in the lower crucible part is again much larger than the theoretically expected velocity. Recording rate in this experiment was 10 frames s^{-1} .

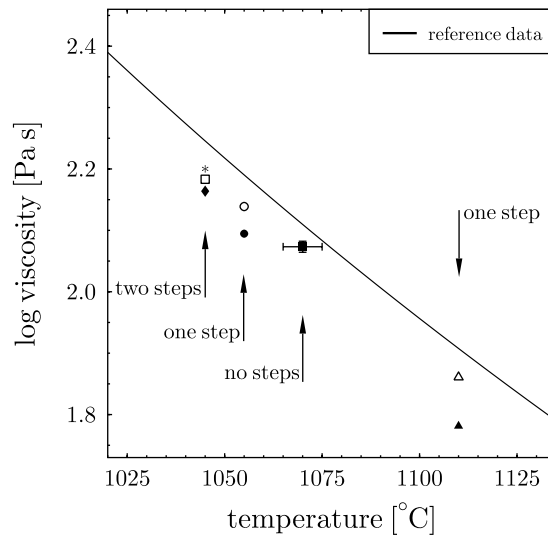


Fig. 8. Temperature dependence of the viscosity of the N-KF9 melt. The solid line represents reference data obtained by rotational viscometry and supplied by Schott Company (no experimental errors were supplied). All data points show average viscosities (all corrected with the Faxén correction function) from the fall of up to 12 spheres per experiment. The data points for each of the experiments have to be read vertically as is indicated by arrows. Corresponding to the number of steps inside a crucible we have one viscosity value for the no-step crucible, two viscosities ($\eta_{\text{top,Fax}}$ and $\eta_{\text{bottom,Fax}}$) for the one-step crucibles, and three viscosities ($\eta_{\text{top,Fax}}$, $\eta_{\text{middle,Fax}}$ and $\eta_{\text{bottom,Fax}}$) for the two-step crucible. The viscosities $\eta_{\text{top,Fax}}$ ($\eta_{\text{bottom,Fax}}$) of the one-step crucibles are represented by the open circle (filled circle) and open triangle (filled triangle). In case of the two-step crucible the viscosity $\eta_{\text{top,Fax}}$ ($\eta_{\text{middle,Fax}}$, $\eta_{\text{bottom,Fax}}$) is indicated by an asterisk (open square, filled diamond). For clarity, only representative error bars are shown (for the no-step crucible), but these apply to all data.

second independent indication that Faxén's correction is unsatisfactory in the present case comes from a comparison of corrected viscosities with reference data obtained by rotational viscometry and supplied by Schott Company [24]. The figure shows that all Faxén corrected values are well below the reference data. This also indicates that a smaller correction than that due to the function by Faxén would have led to closer agreement between the two datasets.

4. Discussion

To the best of our knowledge, the present work is the first experimental attempt to check the assumption whether the Faxén correction function is applicable for correcting silicate melt viscosities determined with the falling sphere method. Experimentally demanding conditions together with the fact that the melt viscosity varies by more than 10 orders of magnitude between the super-liquidus and the glass transition complicate such experiments considerably. In contrast to other falling sphere experiments with silicate melts, which are usually performed at extreme conditions (high temperature/high pressure) and are therefore generally not checked for their intrinsic precision, neutron radiography is ideally suited to give this information.

Our results imply that the Faxén correction function is not well suited for a correction of data obtained from falling sphere experiments on silicate melts at high temperature. The experiments suggest a

significant over-compensation of the effect of the finite crucible size on the sphere velocity if Faxén's correction is applied. The assumptions Faxén made in his theoretical work, low Re number and low d/D ratio, are well met by our experimental conditions. The maximum Re number in our experiments (calculated for a heavy 5 mm Ta sphere at the highest temperature of 1110 °C) is in the order of 10^{-3} . For all other spheres, Re numbers were even lower. This means that flow around our spheres is fully laminar and excludes any disturbance of the sphere fall by turbulence. This then poses the question whether the present results are biased due to systematic errors, and possible source of errors will be discussed now.

A possible source of errors would be thermal or compositional convection. If thermal convection (due to temperature gradients) occurs in the melt, it will undoubtedly affect the velocity of a sphere. As neutron radiography allows a precise determination of the velocity, convection would be easily detected. Also, the position–time dependencies we obtained from spheres are, apart from the acceleration region, linear over nearly the whole falling distance, thereby demonstrating the absence of convection due to thermal or compositional gradients. Additionally, we have experimentally already shown the absence of convection in very similar conditions by doping part of a layered sample with strongly neutron absorbing Gd_2O_3 [25]. Therefore, we are confident that thermal convection is not a source of error.

Compositional inhomogeneities within the sample could also cause a variation of the sphere velocities. However, as such a behaviour is not observed, this can be excluded as a source of error. Additionally, as the samples were of optical quality, the occurrence of compositional changes is rather unlikely. Microprobe analyses of the sample composition before and after the experiments revealed no compositional changes.

Silicate melts show Newtonian rheology at conditions under which we measured the viscosity in the present study as non-Newtonian rheology is only observable just above the glass transition temperature at very high viscosities and low strain rates [26]. Our experiments with the N-KF9 melt are performed at much higher temperatures than the glass transition temperature (476 °C), and hence non-Newtonian behaviour is unlikely. Furthermore, the intention was to investigate the applicability, not the validity, of the widely used Faxén correction. Hence, if non-Newtonian flow was indeed the source of discrepancy in our experiments this would also have to be considered in other falling sphere experiments with silicate melts.

If the melt slips at the surface of the sphere this affects the resistance the sphere experiences in the melt. From hydrodynamics it is known that for perfect slip the resistance is two-thirds lower than in Stokes' theory [27], so that the sphere velocity would be increased by a factor of 1.5. But this effect certainly applies to both the sphere fall in the upper crucible part as well as in the lower part. However, the order of magnitude in the velocity change expected after Faxén would not be affected, it stays the same, ruling out slip as possible explanation of the deviation from Faxén's correction.

One important potential source of errors in falling sphere experiments is associated with the determination of sphere velocities [9]. In the present study, however, due to large samples and comparatively long falling times combined with a high recording rate (as high as 25 frames s^{-1}), the precision of the velocity can be as good as 0.05%. Therefore, with neutron radiography the sphere velocity can be most precisely determined and any temporal deviations from a linear sphere fall can be detected.

Our conclusion that Faxén's correction function yields too low viscosities is based on two independent observations. Firstly, if we compare two velocities or correspondingly the two viscosities ($\eta_{top, Fax}$ and $\eta_{bottom, Fax}$ for an one-step crucible) obtained from a single sphere fall they should match after Faxén's correction is applied. But, as has been shown, this is not the case. Corrected viscosities determined at larger d/D ratios ($\eta_{bottom, Fax}$) are generally lower than corrected values determined at smaller d/D ratios ($\eta_{top, Fax}$). Now, two possibilities arise: either the $\eta_{top, Fax}$ values are too large or the $\eta_{bottom, Fax}$ values are

too low to match the other. However, it is physically implausible that d/D variations at low d/D cause larger changes than variations at large d/D ratios, again supporting our finding that especially at larger d/D ratios the Faxén correction over-compensates the data.

Secondly, a comparison with the independent reference data supplied by Schott Company shows that all Faxén corrected values lie below the Schott Company data. A less rigorous correction would therefore improve the agreement between the two datasets. This underscores that Faxén's correction gives too low viscosities.

In summary, we are confident that we have presented conclusive evidence that at least for experimental conditions close to those employed here, the often applied Faxén correction over-compensates for the effect of the crucible walls on the sphere velocity. It is therefore generally not justified to assume that the application of Faxén's function yields the correct viscosity. This finding is of importance to the conducting of falling sphere experiments with silicate melts as it may indicate that previously measured viscosities are systematically too low. This leaves the question why the Faxén correction function does not seem to be applicable to silicate melts. We may speculate that a suitable correction is more complex and not simply depending on d/D but may require the explicit inclusion of further experimental parameters.

For the determination of a satisfactory new empirical correction, many more experiments are required for which the in situ method of neutron radiography is well suited.

Acknowledgements

This work is supported by the German Science Foundation (DFG) under grant Wi 1232/9. The experiments at the LLB were supported by the European Commission through the Access to Research Infrastructure Action of the Improving Human Potential Program (contract No.: HPRI-CT-1999-00032).

References

- [1] G.G. Stokes, On the effect of the internal friction of fluids on the motion of pendulums, *Trans. Camb. Philos. Soc.* II 9 (1851) 8–106.
- [2] R. Clift, J.R. Grace, M.E. Weber, *Bubbles, Drops, and Particles*, Academic Press, New York, 1978.
- [3] J.L. Sutterby, Falling sphere viscometry. I. Wall and inertial corrections to Stokes' law in long tubes, *Trans. Soc. Rheol.* 17 (4) (1973) 559–573.
- [4] V. Fidleris, R.L. Whitmore, Experimental determination of the wall effect for spheres falling axially in cylindrical vessels, *Br. J. Appl. Phys.* 12 (1961) 490–494.
- [5] H. Faxén, Einwirkung der Gefäßwände auf den Widerstand gegen die Bewegung einer kleinen Kugel in einer zähen Flüssigkeit, Ph.D. thesis, University of Uppsala, Sweden, 1921.
- [6] H. Faxén, Die Bewegung einer starren Kugel längs der Achse eines mit zäher Flüssigkeit gefüllten Rohres, *Arkiv för Matematik Astronomi och Fysik* 17 (27) (1923) 1–28.
- [7] A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki, T. Kubo, Viscosity of albite melt at high pressure and high temperature, *Phys. Chem. Miner.* 29 (2002) 159–165.
- [8] S. Mori, E. Ohtani, A. Suzuki, Viscosity of the albite melt to 7 GPa at 2000 K, *Earth Planet. Sci. Lett.* 175 (2000) 87–92.
- [9] F. Holtz, J. Roux, S. Ohlhorst, H. Behrens, F. Schulze, The effects of silica and water on the viscosity of hydrous quartzofeldspathic melts, *Am. Mineral.* 84 (1999) 27–36.
- [10] B. Scaillet, F. Holtz, M. Pichavant, M. Schmidt, Viscosity of Himalayan leucogranites: implications for mechanisms of granitic magma ascent, *J. Geophys. Res.* 101 (B12) (1996) 27691–27699.
- [11] G.E. LeBlanc, R.A. Secco, High pressure Stokes' viscometry: a new in situ technique for sphere velocity determination, *Rev. Sci. Instrum.* 66 (10) (1995) 5015–5018.

- [12] D.R. Baker, J. Vaillancourt, The low viscosities of F + H₂O-bearing granitic melts and implications for melt extraction and transport, *Earth Planet. Sci. Lett.* 132 (1995) 199–211.
- [13] B.S. White, A. Montana, The effect of H₂O and CO₂ on the viscosity of sanidine liquid at high pressures, *J. Geophys. Res.* 95 (B10) (1990) 15683–15693.
- [14] E.S. Persikov, V.A. Zharikov, P.G. Bukhtiyarov, S.F. Pol'skoy, The effect of volatiles on the properties of magmatic melts, *Eur. J. Mineral.* 2 (1990) 621–642.
- [15] M. Brearley, A. Montana, The effect of CO₂ on the viscosity of silicate liquids at high pressure, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 2609–2616.
- [16] M. Brearley, J.E. Dickinson Jr., C.M. Scarfe, Pressure dependence of melt viscosities on the join diopside-albite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 50 (1986) 2563–2570.
- [17] D.B. Dingwell, B.O. Mysen, Effects of water and fluorine on the viscosity of albite melt at high pressure: a preliminary investigation, *Earth Planet. Sci. Lett.* 74 (1985) 266–274.
- [18] I. Kushiro, Viscosity and structural changes of albite (NaAlSi₃O₈) melt at high pressures, *Earth Planet. Sci. Lett.* 41 (1978) 87–90.
- [19] R.P. Chhabra, C. Tiu, P.H.T. Uhlherr, A study of wall effects on the motion of a sphere in viscoelastic fluids, *Can. J. Chem. Eng.* 59 (1981) 771–775.
- [20] B. Winkler, K. Knorr, A. Kahle, P. Vontobel, E. Lehmann, B. Hennion, G. Bayon, Neutron imaging and neutron tomography as non-destructive tools to study bulk-rock samples, *Eur. J. Mineral.* 14 (2002) 349–354.
- [21] S. Urakawa, H. Terasaki, K. Funakoshi, T. Kato, A. Suzuki, Radiographic study on the viscosity of the Fe–FeS melts at the pressure of 5–7 GPa, *Am. Mineral.* 86 (2001) 578–582.
- [22] D.P. Dobson, W.A. Crichton, L. Voadlo, A.P. Jones, Y. Wang, T. Uchida, M. Rivers, S. Sutton, J.P. Brodholt, In situ measurement of viscosity of liquids in the Fe–FeS system at high pressures and temperatures, *Am. Mineral.* 85 (2000) 1838–1842.
- [23] G.E. LeBlanc, R.A. Secco, Viscosity of an Fe–S liquid up to 1300 °C and 5 GPa, *Geophys. Res. Lett.* 23 (3) (1996) 213–216.
- [24] Material Data Sheet, N-KF9, Schott Company, Mainz, Germany.
- [25] A. Kahle, B. Winkler, B. Hennion, P. Boutrouille, A high-temperature furnace for dynamic neutron radiography, *Rev. Sci. Instrum.*, 2003, in press.
- [26] S.L. Webb, D.B. Dingwell, The onset of non-Newtonian rheology of silicate melts, *Phys. Chem. Miner.* 17 (1990) 125–132.
- [27] J. Happel, H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics: Mechanics of Fluids and Transport Processes*, Marunus Nijhoff, Dordrecht, 1986.
- [28] M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering*, Adam Hilger, Bristol, 1988.

High-temperature furnace for dynamic neutron radiography

Andreas Kahle^{a)} and Björn Winkler

Universität Frankfurt, Institut für Mineralogie, Abteilung Kristallographie, Senckenberganlage 30, 60054 Frankfurt, Germany

Bernard Hennion and Philippe Boutrouille

Laboratoire Léon Brillouin, CE Saclay, 91191 Gif sur Yvette, France

(Received 10 March 2003; accepted 18 May 2003)

An easy-to-build and comparatively inexpensive high-temperature graphite tube furnace has been designed, fabricated, and tested for measuring physical properties of silicate melts with dynamic neutron radiography up to temperatures of 2300 K. This furnace allows *in situ* and real-time observations of large melt volumes at these high temperatures. The furnace has been used for the visualization of the interaction of two chemically distinct melts and for a determination of melt viscosities of silicates with the falling sphere method. © 2003 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1592878]

I. INTRODUCTION

Neutron radiography is a well-established technique for the nondestructive visualization of the interior of complex objects, such as pyrotechnical components used in launch vehicles for space crafts,¹ and has also been used to study geological samples.² In neutron radiography the attenuation of a parallel neutron beam due to absorption and scattering of the neutrons by the sample is measured with a position-sensitive detector. This method can be extended by the use of time-resolving detectors to real-time observations and is then called “dynamic neutron radiography.” As the absorption and scattering cross sections of most elements are small (Table I), large sample volumes of several hundred cm³ can be studied. Due to different absorption and scattering cross sections of elements, neutron radiography allows us to determine their distribution in the sample. Hence, if the sample is chemically inhomogeneous, e.g., due to the presence of several phases, density differences, or macroscopic structural inhomogeneities, these can be visualized. The applicability of neutron radiography is mainly limited due to the resolution of the available detectors. Currently, these have a resolution of about 100 μm in static neutron radiographic experiments, while in dynamic neutron radiography the resolution limit is about 0.5 mm.²

As dynamic neutron radiography allows the *in situ* observation of processes on a time scale of seconds to hours it can be used to determine silicate melt viscosities with the falling sphere method.³ This is an extension of a method developed earlier using synchrotron radiation.^{4–6} Both methods are related to other *in situ* falling sphere techniques, in which the position of a sphere is determined by conductivity measurements,⁷ by ultrasonic measurements,⁸ or optically.⁹ All of these *in situ* methods allow us, at least in principle, to detect nonlinearities in the time dependence of the sphere position due to thermal gradients, convection, or adhesion of the sphere to the upper sample surface. They are, therefore,

superior to techniques in which quenched samples are investigated.¹⁰ However, with the exception of neutron radiography, these methods only permit the use of relatively small sample volumes in the order of a few tens to a few hundred mm³. This may be problematic due to the influence of the limited sample size on the sphere motion, the so-called “wall effects.”¹¹ Additionally, in high pressure devices, it is problematic that the time of the sphere release cannot be well controlled and that the sphere velocity can only be measured during the heating up period where temperature gradients can be expected. The determination of viscosities may, therefore, be difficult. Furthermore, in those measurements where only a few data points can be obtained, thermal gradients and convection may not be detected.

By using neutron radiography, the length through which a sphere falls can be increased to approximately 100 mm, allowing a precise measurement of the sphere velocity, and hence, the viscosity. The sample volume in such measurements is very large (>150 000 mm³) in comparison to other methods. A further advantage of our method is that several thousand data points are available for the automated data evaluation which we employ. Also, the sphere release is well controlled as a sphere is only put on the sample surface when the sample is in thermal equilibrium. On the other hand, with our setup pressure experiments are difficult to perform as this would require significant extensions such as the use of a large-volume autoclave. Therefore, currently we cannot investigate volatile-containing samples, as these would change their composition when heated.

The falling sphere method allows us to measure viscosities in a range of η approximately 10^0 – 10^5 Pa s (intermediate viscosity regime). Commercial Couette-type rheometers usually operate in the low viscosity regime (10^{-3} – 10^2 Pa s). High viscosity experiments (10^9 – 10^{12} Pa s) are generally carried out using methods such as fiber elongation and micropenetration techniques. Principally, measurements of viscosities larger than 10^5 Pa s may be performed with the

^{a)}Electronic mail: kahle@kristall.uni-frankfurt.de

TABLE I. Neutron cross-section data of some elements typically present in a natural melt and of elements that are used for sphere materials in falling sphere experiments. The total cross section is the sum of the absorption and scattering cross-sections. 1 (barn)= 100 fm².

Element	Absorption (b)	Scattering (b)	Total (b)
C	0.0035	5.551	5.555
O	0.00019	4.232	4.232
Na	0.53	3.28	3.81
Mg	0.063	3.71	3.773
Al	0.231	1.503	1.734
Si	0.171	2.167	2.338
K	2.1	1.96	4.06
Ca	0.43	2.83	3.26
Fe	2.56	11.62	14.18
Gd	48890	192	49082
Hf	104.1	10.2	114.3
Er	159.2	9.3	168.5
Ta	20.6	6.0	26.6

falling sphere method, but would be impractical due to very long experimental times. The lower boundary of about 10⁰ Pa s is given by practical limitations such as the requirement of a high speed camera.

The *in situ* observation of large melt volumes with neutron radiography can also be used to study the mixing or mingling of melts. The interaction of two distinct magmas is of fundamental importance of modeling volcanic eruptions as they are often associated with mixing or mingling of different types of magmas in the earth crust just prior to eruption.^{12,13} As the *in situ* observation of a magma interaction is difficult, information are often inferred from textures of mixed rocks¹⁴ or analog experiments with substances other than silicates.¹⁵ Clearly, the direct observation of such processes would be desirable to gain deeper insight into the melt dynamics.

In this article, details of the high-temperature furnace and neutron radiography are given and two applications are introduced. The first application describes the determination of melt viscosities with the falling sphere method at elevated temperature, the second demonstrates the visualization potential of neutron radiography by observing partially doped melts and a multiphase melt.

II. INSTRUMENT DESIGN

The new high-temperature graphite tube furnace to be used with neutron radiography at temperatures up to 2300 K for the study of physical melt properties is presented in Fig. 1. Here, the furnace setup within the radiography facility associated with the Orphée reactor and in cooperation with the Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Saclay, France) and a schematic cross section is shown.

As the furnace was especially designed and constructed for neutron transmission experiments only weakly absorbing and scattering materials such as graphite, ceramic, and ceramic wool have been used. The corresponding neutron cross-section data of carbon, aluminum, and oxygen are given in Table I.

The furnace itself consists of three concentric vertical tubes, two graphite tubes and one ceramic tube. To reduce the absorption to a minimum all parts were made as thin as possible. The outer ceramic (sillimantite) tube acts as a heat shield and minimizes air exchange. The middle graphite tube is inserted in order to slow down the oxidation of the inner graphite tube which is the actual heating element. This tube is machined in such a way that the middle part is thinner than the ends with a hot zone of about 15 cm length. By testing, a wall thickness of 3–4 mm was found to be sufficient to obtain a stable hot zone and also to warrant the mechanical stability of the tube. The space between the ceramic and middle graphite tube is initially filled with ceramic wool to reduce thermal radiation and also to minimize air exchange within the furnace. At very high temperature this insulation sometimes sinters together, but that was found to be unproblematic as in the next run further insulation can be added. The top and bottom openings of the furnace are closed by disks of pyrophyllite.

Massive copper connectors are attached to both ends of the heating tube. These are connected via thick copper cables to a 20 kW transformer, which supplies a current of either 2000 A at 10 V or 1000 A at 20 V. The primary circuit of the transformer has a voltage of 400 V, the secondary a voltage of 2 × 10 V per 1000 A in parallel connection. In our setup the transformer was switched to the 2000 A and 10 V mode. The programmable temperature controller is a DICON-500, which can be used for various types of thermo-

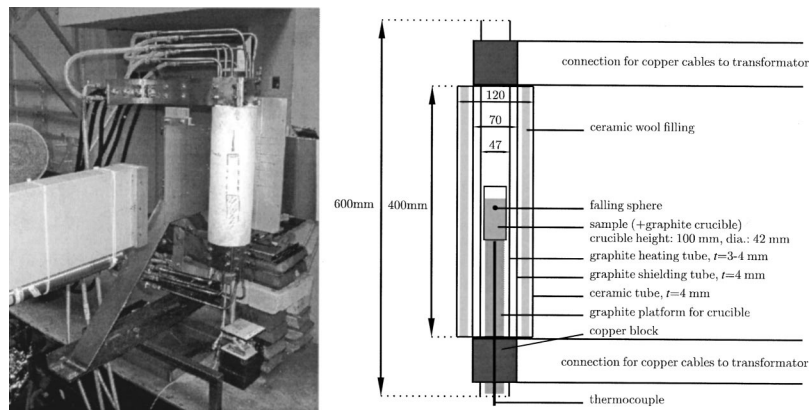


FIG. 1. Left: Photograph of the experimental setup. The graphite furnace is placed on a positioning table so that the vertical and horizontal position can be adjusted relative to the fixed neutron beam. Part of the horizontal neutron guide is seen on the left. The graphite crucible plus sample is placed in the middle of the ceramic tube. At the right a small part of the rectangular neutron detector is visible. Right: schematic illustration of the furnace. The technical equipment includes a transformer and a temperature controller (not shown here). With *t* the thickness of the used parts is indicated.

couples. The thyristor controller works with a current of 75 A at a nominal voltage of 400 V. In principle, due to the large power of 20 kW we could achieve an extremely high heating rate of about 100 K per second. But with respect to the low thermal shock resistance of the outer ceramic tube the furnace is usually operated with a moderate rate of 20–40 K per minute.

The temperature is measured by a tungsten–rhenium (W5Re–W26Re, sheath material: molybdenum, outer diameter: 6.35 mm, length: 400 mm) sheath thermocouple. The thermocouple is inserted from below into the furnace and the tip is placed slightly underneath the graphite sample container. The thermocouple is partly enclosed by a thin ceramic tube of alumina avoiding direct contact of thermocouple and graphite. The vertical temperature gradient in the hot zone has been measured at several temperatures and is about ± 20 K.

The copper connectors and the ends of the heating tube are water cooled. This construction is sufficient to keep the temperature of the copper at room temperature even if the furnace is operated at 2300 K.

Due to the fact that no special precautions are taken, all graphite parts are oxidized at high temperature during operation. However, due to a relatively efficient shielding against air exchange, we achieve experimental durations of several hours at temperatures of 2000 K. All parts are, therefore, reusable up to four or five times, which significantly reduces the costs. An additional feature is that the furnace is designed in such a way that all graphite parts can easily and quickly be exchanged if the tubes get too brittle after some time. If the furnace was flushed with an inert gas, oxidation of the graphite could certainly be reduced even further. But this would have inevitably increased the complexity of the furnace setup and was, therefore, thought not to be desirable.

The actual atmosphere under which experiments are performed is, in fact, as many parts are made of graphite, a reducing atmosphere with a very low oxygen fugacity. This is favorable for the investigation of pure metal melts, but may be problematic for transition metal-containing silicate melts.

Possible future developments of the furnace setup include a window for neutron diffraction and spectroscopy experiments at high temperature. Currently, we are adding a mechanism to mutually rotate two large samples, thereby accelerating the mixing process of the two melts, so that “magma mingling” can be observed.

It should be mentioned that this instrument has been fabricated largely with off-the-shelf components, which is an obvious advantage in the development, and less expensive. The most expensive parts are the transformer (1200 Euro), the thyristor (800 Euro), the temperature controller (500 Euro), thermocouple (500 Euro), and costs for the graphite tubes (50 Euro per tube). Costs for the whole furnace are, therefore, well below 5000 Euros and only very limited workshop resources are required.

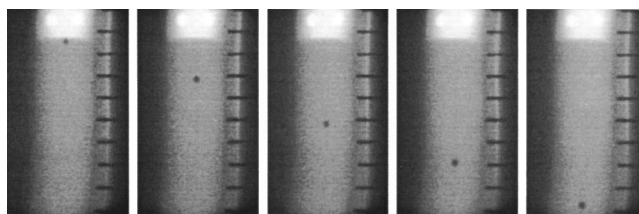


FIG. 2. Extracted video frames of a neutron radiography recording of a falling sphere experiment at about 1600 K performed at the LLB. The 3 mm Hf sphere has a large neutron absorption cross section, and can therefore be clearly traced. The fall duration from left to right takes several minutes. The melt is contained in a graphite crucible. The horizontal bars of each of the frames serve as a scale and are 10 mm apart.

III. APPLICATIONS OF NEUTRON RADIOGRAPHY

A. Experiment

The neutron radiography station at the LLB is located at the end of a neutron guide viewing a cold source. The neutron flux is 5×10^8 neutrons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ and illuminates a sample area of about $60 \times 95 \text{ mm}^2$. After the sample the transmitted intensity is recorded with a position-sensitive detector. Data collection is managed in two ways. Images are either recorded on photographic films (static imaging) or on video tapes (dynamic imaging) along with direct storage on a hard disk of a PC. The video system includes a NE 426 scintillator screen, Nocticon tube type video camera without intensifier and a sapphire image processor from Quantel, Ltd.

B. Viscosity measurements

The determination of melt viscosities η with the falling sphere technique is based on the well known Stokes' law in conjunction with an additional wall correction factor C correcting for the retarding effect of the walls on the sphere motion:

$$\eta = \frac{2gr^2(\rho_{\text{sphere}} - \rho_{\text{melt}})}{9v} C. \quad (1)$$

Here, g is the acceleration due to gravity, r the sphere radius, ρ_{sphere} the sphere density, ρ_{melt} the melt density, and v the sphere velocity. Gadolinium (Gd), hafnium (Hf), erbium (Er), and tantalum (Ta) are used as sphere materials because they have a large neutron absorption cross-section (Table I), and a high melting point. Figure 2 shows a sequence of neutron radiography recordings of a falling sphere experiment at high temperature. These pictures illustrate that neutron radiography allows a real-time and *in situ* observation of a sphere falling in a viscous melt.

Figure 3 shows typical falling curves of spheres differing in diameter and density. The slope of the curves gives the sphere velocity. From these curves any non-linearities in the sphere motion can be immediately detected, and possible misleading viscosity calculations can be avoided.

The velocities were obtained by applying the pattern matching software WINanalyze,¹⁶ which is capable of tracking a sphere falling in a melt, and simultaneously determine its velocity. The sphere fall can be recorded with a time resolution of 1/25 s, which is much higher than required for

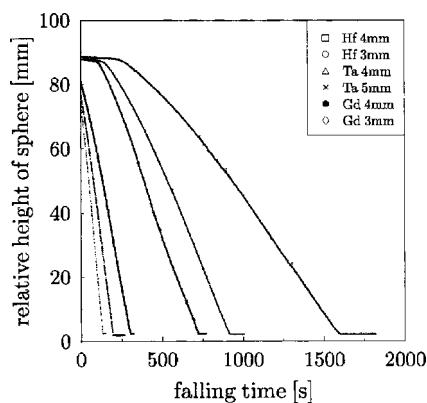


FIG. 3. Falling curves of spheres in a viscous silicate melt. After an acceleration phase, the spheres acquire a constant velocity. The sphere velocity obtained at the steepest region of a curve is used to determine a melt viscosity via Eq. (1).

such experiments. For a usual recording rate of 5 frames/s, we obtain 3000 data points from a 10 min sphere fall for the velocity determination. This demonstrates the precision with which the velocity can be measured. The error of the sphere velocity is only about 0.05%. As the velocity is the key parameter in Eq. (1) and only poorly measured in other types of falling sphere experiments, this development considerably improves the quality of melt viscosity data.

C. Visualization of melts

A question often raised in falling sphere experiments is whether the sphere fall is disturbed by the onset of convection. This can be clarified by an *in situ* experiment in which partially doped melts are visualized with neutron radiography to eventually detect convection currents in the melt (Fig. 4). The dark layers in Fig. 4 represent a silicate melt plus strongly absorbing gadolinium oxide which is added to enhance the contrast whereas the white layers are not doped. During the experiment the boundaries between those dark and white layers remain sharp demonstrating that no convection occurs. This is exemplary of how information can be extracted from a neutron radiography experiment by visualization of a partially doped melt.

The visualization potential of this technique for melts can also be shown with brass and a silicate melt. Figure 5 illustrates that both melt samples give a significant contrast when illuminated with neutrons. In this experiment, the

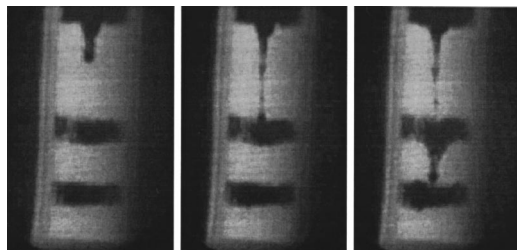


FIG. 4. Real-time demonstration of the absence of convection in a falling sphere experiment (diameter of Hf sphere is 3 mm) with a silicate melt at 1300 K. The black and white layers are of equal density apart from that the black ones are doped with gadolinium oxide. The experimental duration from left to right is about 2 h. The boundaries between the layers stay sharp, indicating that convection does not occur while the sphere falls.

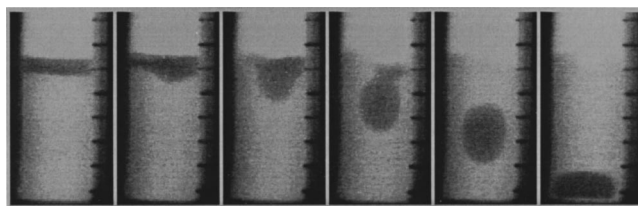


FIG. 5. Visualization of the interaction between two different melts (dark: brass, light: silicate melt) at 1450 K. The density difference between brass drop and melt is about 5.2 g/cm^3 . When the brass disk melts, it forms a drop and falls through the silicate melt showing the case of immiscible fluids. To enhance the contrast the gray scales of the images were modified.

heavier brass disk (30 mm in diameter and 7 mm thick with a density of 8.4 g/cm^3) was put on top of a silicate glass. This glass has a room temperature density of 3.22 g/cm^3 , and the glass transition temperature is $T_g = 686 \text{ K}$.¹⁷ Both samples were heated up to a temperature of about 1450 K, and the video recording was started. From Fig. 5 it can be seen that as soon as the brass disk melts it begins to form a single drop, falls through the melt and finally covers the bottom of the graphite crucible. Due to the large difference in density and viscosity a mixing is prevented. Such a visualization can be used to constrain finite-element calculations of melt dynamics.

In summary, we have presented a new furnace for neutron transmission measurements and have shown potential applications. Especially the real-time observation of a large melt volume provides a new opportunity to study processes such as mixing or mingling of magmas.

ACKNOWLEDGMENTS

The financial support by the German Science Foundation (DFG) under Grant No. Wi 1232/9 is gratefully acknowledged. The experiments at the LLB were supported by the European Commission through the Access to Research Infrastructure Action of the Improving Human Potential Program (Contract No. HPRI-CT-1999-00032).

- ¹E. Lehmann, H. Pleinert, T. Williams, and C. Pralong, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **424**, 158 (1999).
- ²B. Winkler, K. Knorr, A. Kahle, P. Vontobel, E. Lehmann, B. Hennion, and G. Bayon, Eur. J. Mineral. **14**, 349 (2002).
- ³A. Kahle, B. Winkler, and B. Hennion, J. Non-Newtonian Fluid Mech. (accepted) (2003).
- ⁴D. P. Dobson, W. A. Crichton, L. Vocadlo, A. P. Jones, Y. Wang, T. Uchida, M. Rivers, S. Sutton, and J. P. Brodholt, Am. Mineral. **85**, 1838 (2000).
- ⁵M. Kanzaki, K. Kurita, T. Fujii, T. Kato, O. Shimomura, and S. Akimoto, in *High-Pressure Research in Mineral Physics*, edited by M. H. Manghnanani and Y. Syono (American Geophysical Union, Washington, DC, 1987), pp. 195–200.
- ⁶A. Suzuki, E. Ohtani, K. Funakoshi, H. Terasaki, and T. Kubo, Phys. Chem. Miner. **29**, 159 (2002).
- ⁷G. E. LeBlanc and R. A. Secco, Rev. Sci. Instrum. **66**, 5015 (1995).
- ⁸P. Vergne and G. Roche, High Press. Res. **8**, 516 (1991).
- ⁹G. J. Piermarini, R. A. Forman, and S. Block, Rev. Sci. Instrum. **49**, 1061 (1978).
- ¹⁰M. Brearley and A. Montana, Geochim. Cosmochim. Acta **53**, 2609 (1989).
- ¹¹R. Clift, J. R. Grace, and M. E. Weber, *Bubbles, Drops, and Particles* (Academic, New York, 1978).

- ¹²D. Snyder, *Endeavour* **21**, 19 (1997).
- ¹³S. R. J. Sparks, H. Sigurdsson, and L. Wilson, *Nature (London)* **267**, 315 (1977).
- ¹⁴A. Kouchi and I. Sunagawa, *Contrib. Mineral. Petrol.* **89**, 17 (1985).
- ¹⁵I. H. Campbell and J. S. Turner, *Nature (London)* **313**, 39 (1985).
- ¹⁶WINalyze, *automatic motion analysis, version 1.4/2d*, www.mikromak.com
- ¹⁷Material data sheet, LF-5, Schott Company.

Small-angle neutron scattering study of volcanic rocks

A. Kahle^{1,*}, B. Winkler¹, A. Radulescu², J. Schreuer¹

¹*Universität Frankfurt, Institut für Mineralogie, Abt. Kristallographie,
Senckenberganlage 30, 60054 Frankfurt a.M., Germany*

²*Institut für Festkörperforschung, Forschungszentrum Jülich
52425 Jülich, Germany*

Abstract

Small-angle neutron scattering (SANS) and scanning electron microscopy (SEM) have been used to study the microstructure of several volcanic rocks (basalt, rhyolite, pumice, phonolite, obsidian). Magnitudes of the power-law scattering exponent were $3 < \alpha < 4$ or $\alpha \approx 4$ for the majority of the rocks. The influence of the thermal history on the rock microstructure has been investigated by SANS experiments on thermally treated samples. Specific surface areas were determined for pumice ($3 \text{ m}^2/\text{g}$) and a basalt ($2.5 \text{ m}^2/\text{g}$ and $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$) depending on the thermal history. The small-angle scattering in obsidian is shown to be caused by Fe-rich partially crystalline aggregates. The obsidian has been further characterised by ultrasonic resonance and thermal expansion measurements.

Key-words: small-angle neutron scattering, volcanic rocks, microstructure, fractal dimension, specific surface area

*E-mail: kahle@kristall.uni-frankfurt.de

1 Introduction

Self-similar (or fractal) behaviour of geological structures has been shown to occur on length scales ranging from a few micrometer to the size of continents (Mandelbrot, 1977, 1982). The concept of fractals can also be applied to the microstructure of rocks, and earlier experimental small-angle neutron (SANS) and small-angle x-ray scattering studies have demonstrated that the microstructure of sedimentary rocks (Wong et al., 1986; Radlinski et al., 1996, 1999, 2000; Sen et al., 2002) and coal (Bale and Schmidt, 1984) is fractal on a micrometer length scale. Lucido et al. (1988) and Floriano et al. (1994) presented evidence for the fractal behaviour of volcanic rocks. While there is clear evidence for the presence of self-similar microstructures in rocks, the available data base is still too scarce to evaluate the generality of such a description. Furthermore, up to now no attempt has been made to quantify the influence of differences in the thermal history experienced by rock samples. Hence, it is still unclear on how representative the previously published data are for the individual types of rock.

SANS is particularly well suited to analyse the microstructure as it is a non-invasive method and sensitive to correlations on a length scale ranging from a few to a few thousand Ångströms. In a SANS experiment from a disordered system it is often found that the scattered intensity, $I_s(Q)$, is proportional to a negative power of the wave vector transfer $Q = 4\pi\lambda^{-1}\sin(\theta/2)$, where θ is the scattering angle and λ the incident neutron wavelength. Hence, this ‘power-law scattering’ can be described by

$$I_s(Q) = I_0Q^{-\alpha} \quad (1)$$

where α and I_0 are constants (Schmidt, 1991). Usually this dependence of $I_s(Q)$ on a negative power is only observed when Q is large enough to satisfy the condition $Q\xi \gg 1$, where ξ is a length that characterises the size of the structure producing the scattering. From the magnitude of the exponent α the geometry of the scatterer in the so-called ‘Porod regime’, where power-law scattering is observed, can be deduced. For aggregates one finds $\alpha = 1$ if they consist of thin rods or filaments and $\alpha = 2$ for thin platelets. Extended three-dimensional objects with a smooth surface give rise to ‘Porod scattering’ with $\alpha = 4$. If $\alpha \leq 3$ or $3 < \alpha < 4$ this corresponds to mass or surface fractal structures, respectively. Exponents > 4 are characteristic of ‘diffuse’ interfaces (Schmidt, 1991).

In this article, we report SANS experiments performed on various volcanic rock specimen, some of which have been thermally treated to investigate a possible influence of the thermal history on the microstructure. Scanning electron microscopy (SEM) and optical microscopy (OM) have been used to image the surface of some of the samples. The use of SANS in conjunction with SEM is advantageous in that the observations comple-

ment each other on different length scales. The obsidian samples have been additionally characterised by ultrasonic studies and measurement of the thermal expansion.

2 Experimental details

The neutron experiments were performed at the small-angle scattering instrument KWS-2 at the FRJ-2 research reactor in Jülich (Germany) with a neutron wavelength of 7 Å. Three sample-to-detector distances (2, 8 and 20 m) were employed to cover a Q -range of 0.002–0.14 Å⁻¹. This corresponds to length scales $2\pi/Q$ between approximately 50 and 3100 Å. The neutron flux at the sample was 6×10^6 neutrons/cm² s and the beam size at the sample position was about 10² mm². The neutron intensity was measured by a ³He two-dimensional detector with 50² cm² active area. Data were corrected for instrumental backgrounds (empty beam measurements) and detector efficiency and calibrated by a Lupolen (a semicrystalline high molecular weight polyethylene) secondary reference standard (Schwahn et al., 1990) prior to radial averaging to give the absolute differential scattering cross-section $d\Sigma(Q)/d\Omega$ per unit volume in units of cm⁻¹. The corrected SANS data obtained from the three sample-to-detector distances were finally combined to give only one curve for each data set.

In total, scattering intensities of seven different rocks (three basalts, a rhyolite, a phonolite, a pumice and an obsidian) were measured. For the experiments, disc-like specimen with a diameter of about 30 mm and different thicknesses were prepared. Two phonolite samples were studied, the first was an untreated piece, while the second sample was produced by heating a part of the original rock at 1700 K for 30 min. Two basalt samples were produced by heating a basalt powder for 20 min and 3 h at 1400 K, respectively. More detailed sample information are given in Tab. 1–3. By measuring samples of different thicknesses we ensured that multiple scattering was negligible.

SEM images of the rocks with different magnifications were obtained from backscattered and secondary electrons with an Atomika/AMRAY 1920 ECO instrument at the chemistry department of Frankfurt university. The excitation voltage for the electrons was 20 kV.

The elastic properties of obsidian samples have been studied using an ultrasonic resonance technique. For this purpose rectangular parallelepipeds with dimensions of about $4 \times 10 \times 10$ mm³ were prepared. The resonance frequencies of plane longitudinal modes with a propagation vector parallel to the large plane-parallel faces were measured between 4 and 30 MHz employing an impedance/gain phase analyser (HP4194a from Agilent). The state of resonance was detected by the change of impedance of the system ultrasonic

generator–sample. From the m th and n th resonance frequencies, f_m and f_n , of a certain mode the corresponding wave velocity v is obtained by $v = 2t(f_m - f_n)/(m - n)$, where t is the sample thickness. Details of this method can be found in Haussühl (1983). The longitudinal elastic stiffness c_L of an isotropic medium is related to the velocity of a longitudinal ultrasonic wave by $c_L = \rho v^2$ where ρ denotes the sample density.

The coefficients of thermal expansion for obsidian samples have been studied on rectangular parallelepipeds with edge lengths l between 8 and 10 mm using an inductive gauge dilatometer (DIL402C from Netzsch). The dilatometer was first calibrated with different standard samples made of ceramic corundum (from Netzsch in accordance with DIN 51045/89). The expansion of the samples was measured between 323 K and 1173 K in air using heating/cooling rates of 1 K/min. The calibration corrected strains ε of our isotropic polycrystalline samples have been approximated by quadratic polynomials according to $\varepsilon = \varepsilon_0 + \alpha(T - T_0) + \beta(T - T_0)^2$, where T_0 is the reference temperature and α and β are the corresponding coefficients of linear and quadratic thermal expansion, respectively.

3 Results

Typical SANS data covering a Q -range of 0.002–0.14 \AA^{-1} exhibit a monotonously decreasing scattering intensity with increasing Q -values on a double logarithmic plot (Fig. 1–3). This scattering behaviour can be described by Eqn. 1, and the straight lines shown represent two-parameter least-squares fits of Eqn. 1 to the experimental data. Resulting α -values, sample thicknesses and sample numbers are given in each of the plots and summarised in Tab. 1. The chemical compositions of the samples are given in Tab. 2 and 3.

The three data sets shown in Fig. 1–3 correspond to different rock types, and differ in their composition. Both basalts (Fig. 1 and 2) show a similar power-law scattering behaviour with α -values between 3.3 and 3.65. The origin of the gradual flattening out of the scattering curve for higher values of Q as has been observed in measurements of the basalt in Fig. 2 is not clear yet. It may either be due to the presence of incoherent scattering or a deviation from self-similarity of the microstructure. The Q -dependence of the scattering of the rhyolite (Fig. 3) differs from that of the basalt samples, as for the rhyolite a Q^{-4} behaviour within experimental uncertainties for $Q < 0.06 \text{\AA}^{-1}$ has been observed. The increase in the scattered intensity at higher Q -values (last seven data points) is very likely an instrumental artefact.

It will be discussed later that this ‘typical’ scattering behaviour may allow to establish a quantitative distinction between microstructures of different rock types. First, however,

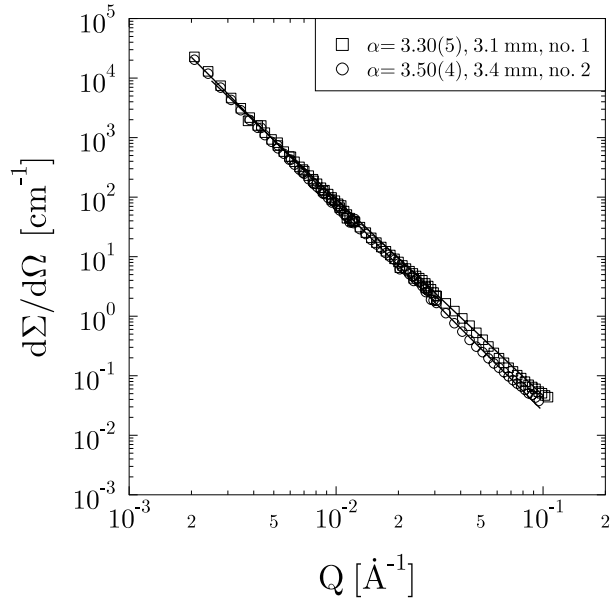


Figure 1: SANS data for a basalt (samples no. 1,2). The lines are least-squares fits based on Eqn. 1. The exponent α , the sample thickness and the corresponding sample number from Tab. 1 are given. Experimental errors are smaller than the symbol size.

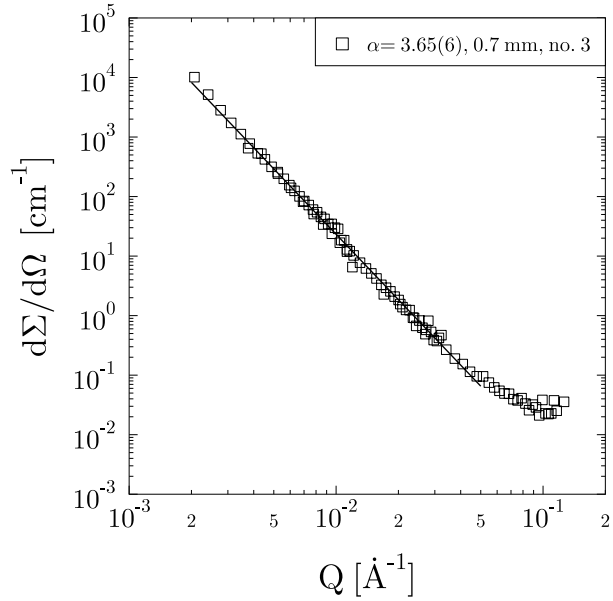


Figure 2: SANS data for a basalt (sample no. 3).

we will now discuss observations in which the Q -dependence of the scattering intensity deviates from this ‘ideal’ behaviour.

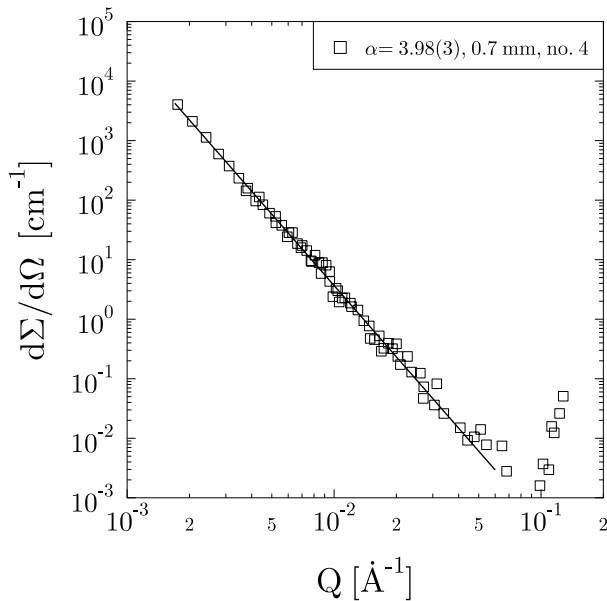


Figure 3: SANS data for a rhyolite (sample no. 4). The rhyolite data correspond to ‘Porod scattering’ as the exponent α is 4.

3.1 Pumice

Fig. 4 shows scattering curves of a pumice measured for three samples with different thicknesses. All data can be described by power-law scattering with $\alpha \approx 4$ in the Q -region from 0.002 to about 0.03 \AA^{-1} . In the high Q -region above about 0.03 \AA^{-1} the scattered intensity of all three samples deviates from power-law scattering in a different manner although the samples were prepared from the same piece of rock. The incoherent scattering from hydrogen contained in the sample may explain this deviation in the high Q -region. Fig. 5 shows a Porod plot for pumice (sample no. 5) from which a specific surface S_0 can be derived by using the expression $S_0 = \lim_{Q \rightarrow \infty} \{Q^4 d\Sigma(Q)/d\Omega / [2\pi \Delta\rho^2 \phi_p (1 - \phi_p)]\}$ (Radlinski et al., 1996) where $\Delta\rho^2$ is the squared scattering length density contrast between the matrix (pumice) and pores and ϕ_p the volume fraction of the pores in our sample. The pumice investigated here has a scattering length density of $\rho = 3.24 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$, which was calculated from its composition (Tab. 2) and neutron scattering length data for each of the elements given in Dianoux and Lander (2002). The scattering length density of the pores was taken to be zero. The volume fraction of the pores was computed to be $\phi_p = 0.85$ and the value for $Q^4 d\Sigma(Q)/d\Omega$ is read from the Porod plot in Fig. 5. Using $\Delta\rho^2 = 1.05 \times 10^{21} \text{ cm}^{-4}$ one obtains a specific surface of $S_0 = 1.2 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$ or $3 \text{ m}^2/\text{g}$, when divided by the density of our sample, which we determined to be $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$.

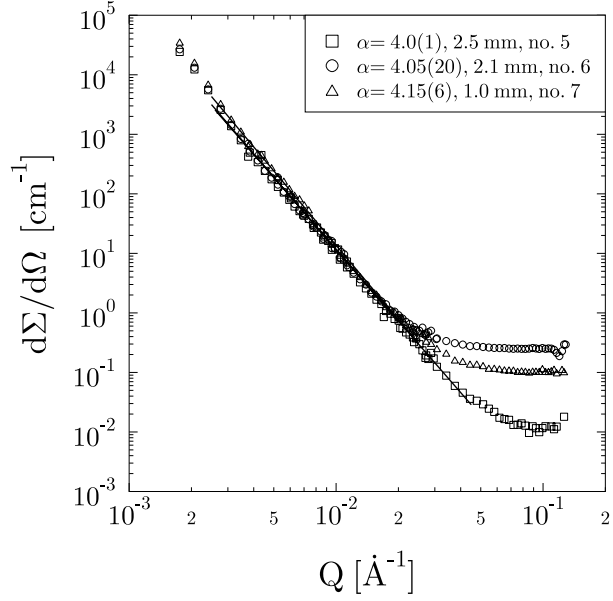


Figure 4: SANS data for a pumice (samples no. 5–7). The pumice data correspond to ‘Porod scattering’ as the exponents α are close to 4. In the high Q -region the pumice data deviate from power-law scattering.

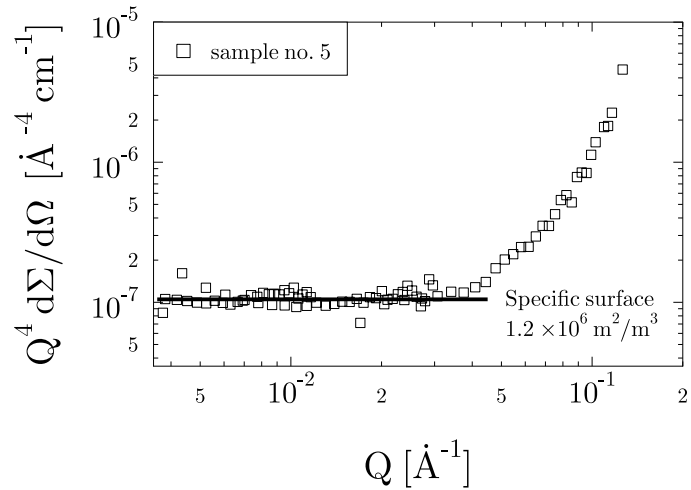


Figure 5: Porod plot of a pumice (sample no. 5, $\alpha = 4$). The specific surface area obtained is $3 \text{ m}^2/\text{g}$ (for a pumice density of $0.4 \text{ g}/\text{cm}^3$).

3.2 Thermally treated basalt

Fig. 6 shows SANS data from thermally treated basalts obtained by melting a powdered sample. As described in Tab. 1, the samples no. 8 and 9 have been heat-treated shortly, and their scattering exhibits almost no departure from a straight line fit up to Q -values of 0.1 \AA^{-1} with α -values of 3.27 and 3.50, respectively. This behaviour is similar to the results obtained from the ‘as received’ basalt samples (Fig. 1,2). In contrast, the samples which were thermally treated for 3 h at 1400 K show a different behaviour. The obtained values of 4.15 and 4.25 are much higher and a straight line could only be fitted up to Q about 0.02 \AA^{-1} . For higher Q -values there is a distinct change in the slope. Additionally, the scattered intensity from these samples is about one order of magnitude lower than the intensity from the samples which were treated shortly. This demonstrates a strong influence of the thermal treatment on the rock microstructure. SEM-images of the basalt no. 8 (Fig. 7), which was heated only briefly, show many pores of different size. At shorter length scale the surface appears rough. For basalt sample no. 10, which was heated for

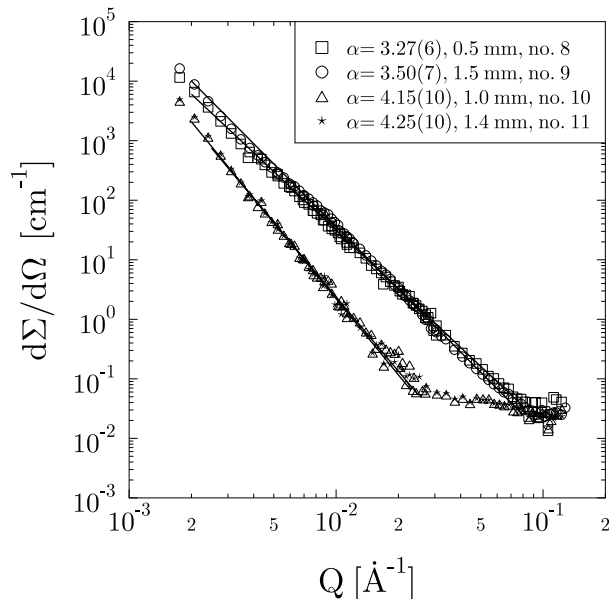


Figure 6: SANS data for a basalt (samples no. 8–11). Sample no. 8 and 9 were thermally treated only for a short period (20 min at 1400 K), whereas samples no. 10 and 11 were longer treated (3 h at 1400 K).

much longer, the SEM-images show that the number of pores has significantly decreased. Thus, we can qualitatively correlate the thermal history to the microstructure.

For the basalt sample no. 9 (short heat treatment) an attempt has been made to determine a surface area following a similar analysis by Allen (1991). The expres-

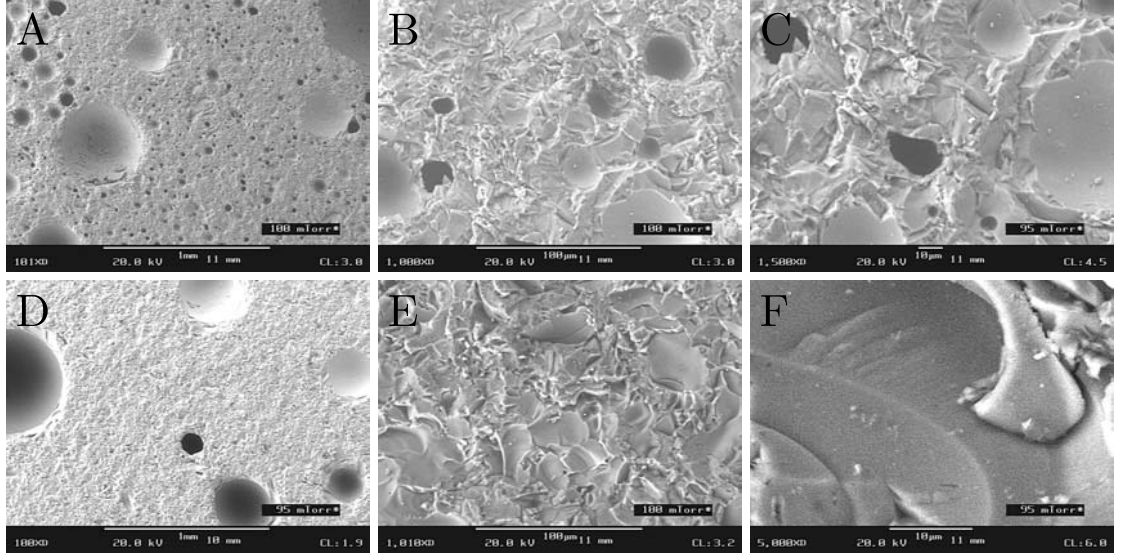


Figure 7: SEM images for the basalt samples no. 8 (top row) and no. 10 (bottom row) showing the surface structure on different length scales. (A) Magnification (M) $\times 100$; (B) M $\times 1000$; (C) M $\times 1500$; (D) M $\times 100$; (E) M $\times 1000$; (F) M $\times 5000$. A scale bar is indicated in the figures. The letters correspond to images from top left to bottom right.

sion for the absolute differential scattering cross-section $d\Sigma(Q)/d\Omega = I_{bg} + \{C/[1 + (Q\xi)^2]^{(5-D_s)/2}\} \sin[(D_s - 1) \arctan(Q\xi)]/(Q\xi)$ which he derived has been used to match the experimental data from a plot of $Q^{3.5}d\Sigma(Q)/d\Omega$ against Q (Fig. 8). The constant C is given by $C = \pi\xi^4 S_0 \Gamma(5 - D_s) \Delta\rho^2$. From this expression a ‘smooth’ specific surface S_0 can be determined. As no upper cut off (the maximum size up to which a surface can be viewed as a fractal) of the basalt data in the low Q -region has been observed, the maximum correlation length ξ cannot be directly determined. From the SANS data a lower limit can be obtained, which corresponds to the smallest Q at which we have obtained data and thereby have shown that $\xi > 3000$ Å. Using this value for ξ , a surface fractal dimension of $D_s = 2.5$ (evaluated from $\alpha = 6 - D_s$ (Schmidt, 1991) with $\alpha = 3.5$ as determined from our SANS data) and an intensity background of $I_{bg} = 0.015$ cm $^{-1}$ a constant of $C = 6500000$ cm $^{-1}$ was obtained. This constant was then taken to evaluate S_0 with a scattering contrast of $\Delta\rho^2 = 1.1 \times 10^{21}$ cm $^{-4}$ between basalt matrix and pores and $\Gamma(2.5) = 1.3293$. For the ‘smooth’ surface a value of $S_0 = 1.75 \times 10^5$ m 2 /m 3 was determined. This surface area presents a lower limit due to the uncertainty of the value of ξ . We can use this data to establish the change of the surface area if its roughness is taken into consideration, as $S(r) = S_0(r/\xi)^{2-D_s}$ (Allen, 1991), where r represents the length scale of the roughness. The dependence of $S(r)$ on r is given in Fig. 9 for two

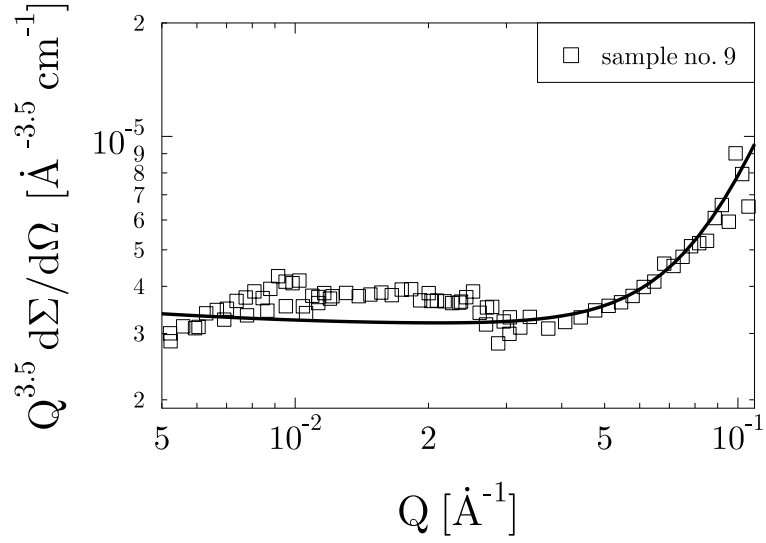


Figure 8: Plot of $Q^{3.5} d\Sigma(Q)/d\Omega$ against Q for a porous basalt (sample no. 9). For details of the parameters used for the modelling curve to match the experimental data see text.

different correlation lengths. The curve for $\xi = 3000 \text{ \AA}$ is based on the lower limit for ξ obtained here, the curve for $\xi = 5000 \text{ \AA}$ is given for comparison to allow an estimation of

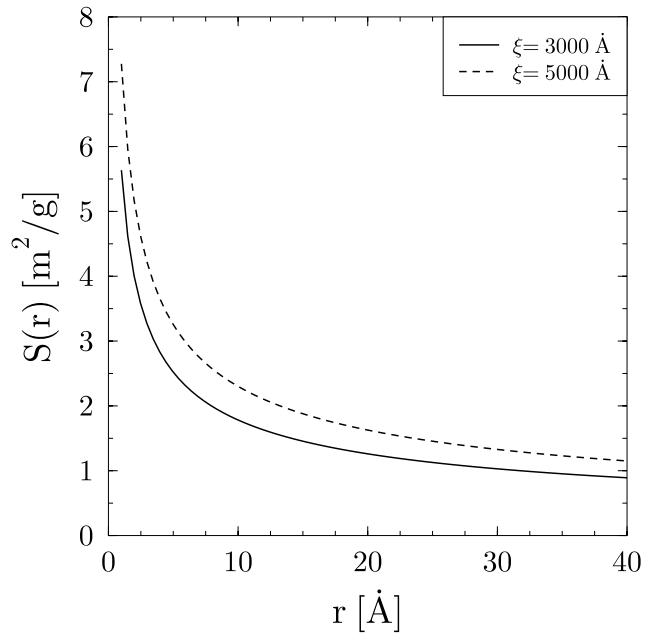


Figure 9: Plot of the surface area $S(r)$ against the roughness r for two different correlation lengths ξ for the heat-treated basalt sample no. 9.

the influence of an error in ξ . Hence, a surface roughness slightly larger than the interatomic spacing, *e.g.* of 5 Å, would lead to $S(r) = 4.3 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{m}^3$, corresponding to $S(r) = 2.53 \text{ m}^2/\text{g}$, where a measured density of $1.7 \text{ g}/\text{cm}^3$ has been used in the conversion. This low value is due to the very porous nature of the sample we investigated here. In summary, a change in the relevant correlation length on the surface area obtained from the data is comparatively small.

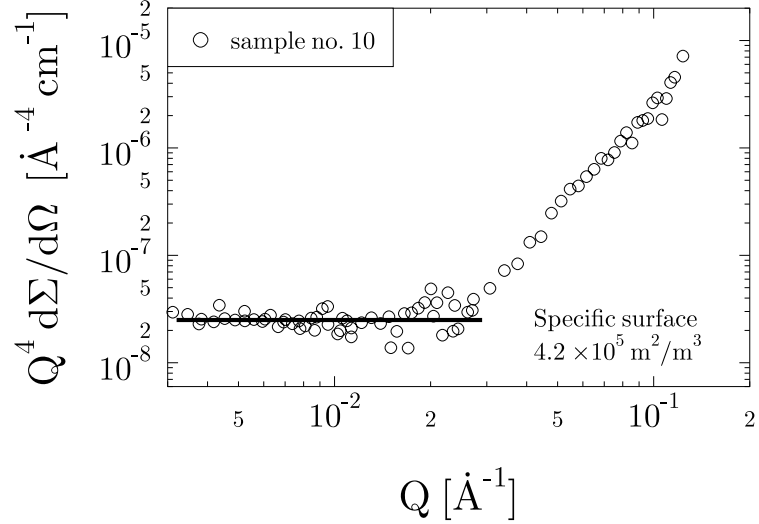


Figure 10: Porod plot of a porous basalt which underwent a long heat treatment (sample no. 10, $\alpha \approx 4$). The specific surface area obtained is about $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$.

For the longer treated basalt (sample no. 10) the specific surface area was determined from a Porod plot (Fig. 10). With α taken as 4, the basalt scattering contrast given above, a basalt density of $2.4 \text{ g}/\text{cm}^3$ and $\phi_p = 0.1$ a low surface area of about $S_0 = 4.2 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{m}^3$ or $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$ was obtained using the expression for S_0 which has already been applied for pumice (3.1).

3.3 Thermally treated phonolite

The phonolite data shown in Fig. 11 exhibit a change in the scattering behaviour between a thermally treated sample and the untreated natural samples similar to, but less pronounced than that observed for basalt. Whereas the scattering curve of the three natural samples nearly coincide, the intensity from the molten sample is about one order of magnitude lower. Fits of Eqn. 1 yield for both the treated and untreated samples α -values of 4. In contrast to the natural samples two scattering regions for the treated sample could be identified with a slope change at about $Q = 0.002 \text{ \AA}^{-1}$. Therefore, two lines were fitted, one for the low Q -region ($\alpha_l = 4.0$) and one for the high Q -region ($\alpha_h = 2.8$).

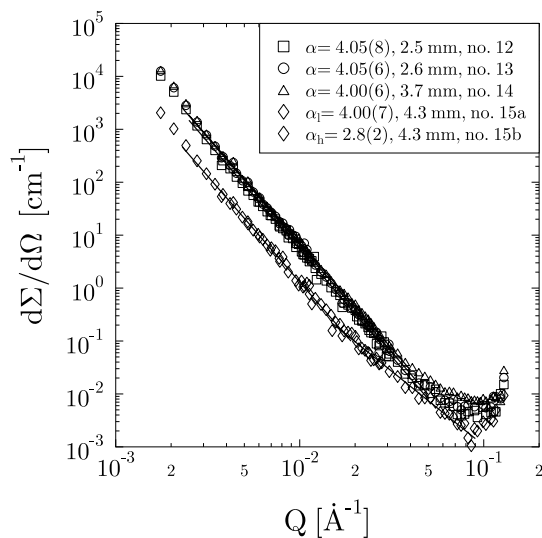


Figure 11: SANS data for a phonolite. For the phonolite three natural samples (no. 12–14) and one thermally treated one (no. 15) were measured. For no. 15 two lines were fitted, namely α_l for the low and α_h for the high Q -region.

The microstructure of the phonolites (sample no. 12 and 15) is shown on SEM-images in Fig. 12. Although at low magnification the surface of the untreated rock specimen appears rougher than the thermally altered one (images A and D), this is not the case when one compares images at higher magnification where the microstructure seems to be similar, which is consistent with our observation that the exponent α did not change on thermal treatment in the low Q -region.

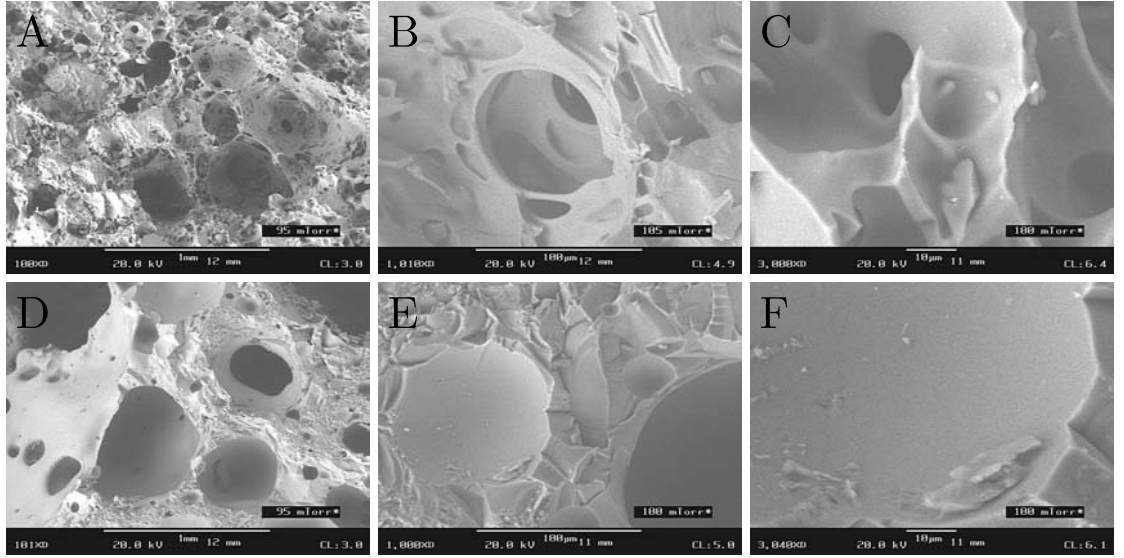


Figure 12: SEM images for the natural phonolite (no. 12, top row) and the thermally treated phonolite (no. 15, bottom row). (A) M×100; (B) M×1000; (C) M×3000; (D) M×100; (E) M×1000; (F) M×3000.

3.4 Obsidian

The SANS data for the obsidian are shown in Fig. 13. Fits of Eqn. 1 to the data result in exponents between 3.65 and 3.85 indicating surface fractality. Remarkably, the intensities significantly differ from each other although the samples originated from the same rock and have not been treated. From the sample which gives the highest intensity (no. 19) to the one with the lowest (no. 16) the intensity differs by one order of magnitude. A scaling of the intensity with the sample thickness could not be observed.

An inspection of the obsidian discs by optical microscopy (OM) (Fig. 14) and SEM (Fig. 15) indicated the absence of pores and the presence of small partially crystalline areas with diameters between 200-800 μm , which are inhomogeneously distributed in the samples. A correlation of the SANS data with the OM-images revealed that the obsidian with the highest intensity exhibits the most of such areas while the obsidian with only a few of such partially crystalline areas shows the lowest scattering intensity (Fig. 13). This correlation holds for all four measured samples. Fig. 15 shows SEM-images of the obsidian. Images B and E clearly show a transition zone between matrix and inner area of the spots which is crystalline with crystallites pointing towards the centre of this area. To measure any compositional inhomogeneities within the obsidian an electron microprobe analysis was performed. A microprobe image of the obsidian is shown in Fig. 16, the letters A, B, C refer to different regions. Resulting compositional data are given in Tab. 3.

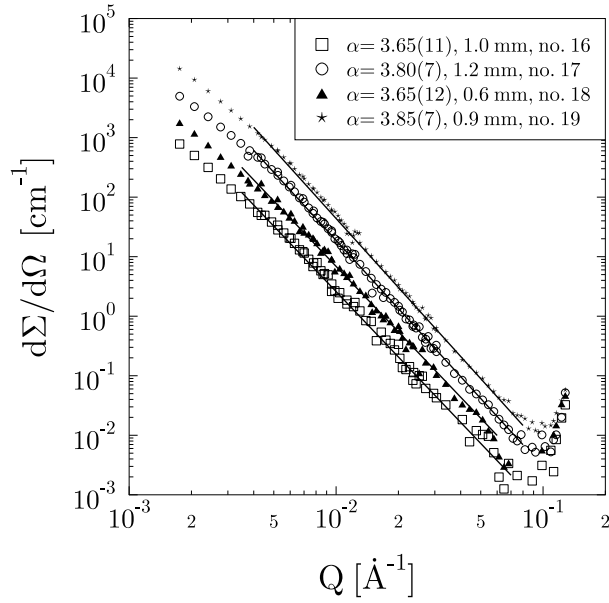


Figure 13: SANS data for an obsidian (samples no. 16–19).

It was found that the SiO_2 and Na_2O content increases from A to C, whereas the K_2O content successively decreases. However, the most significant difference was detected with respect to the FeO content. Regions (seen as bright areas in Fig. 16) within the partially crystalline area were found to consist of nearly 40 wt.% of FeO , whereas in the matrix the FeO content is only about 1.5 wt.%. This inhomogeneous distribution is most probably the origin of the scattered intensity at small angles, as the scattering length of Fe is

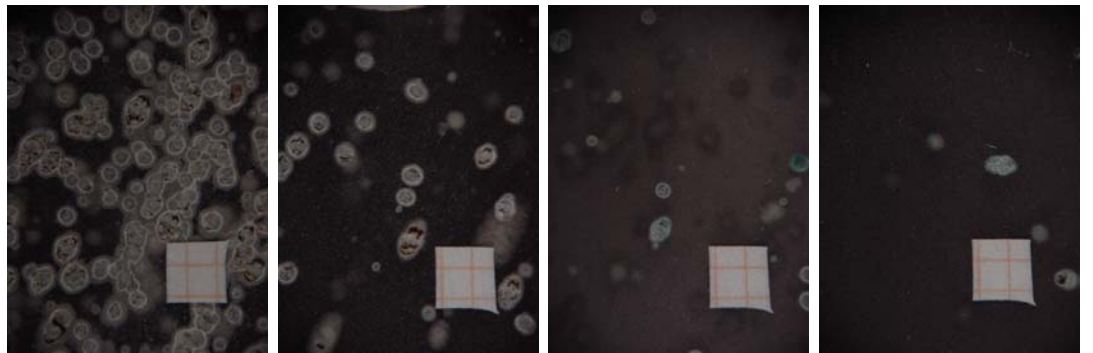


Figure 14: Optical microscopy images of the obsidian showing the partially crystalline areas which are not homogeneously distributed in the sample. From left to right: Samples no. 19, 17, 18, 16 (Tab. 1). The area covered by the images is about the size of the neutron beam at the sample position. A millimetre scale is given in the images.

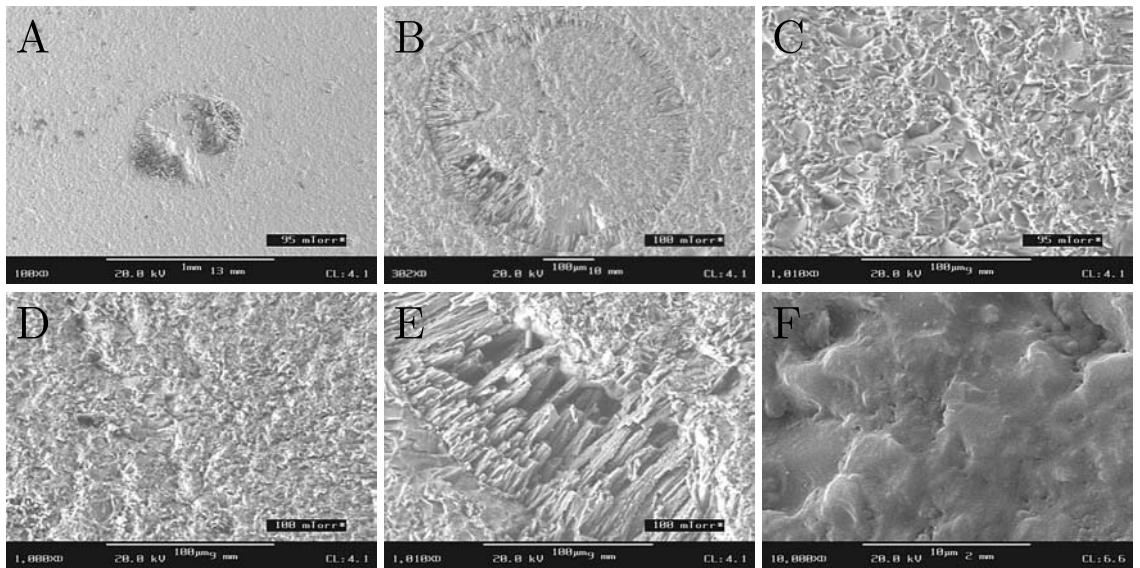


Figure 15: SEM images of the obsidian. (A) The matrix around the partially crystalline areas appears homogeneous. $M \times 100$. (B) $M \times 300$. (C) Image of the matrix. $M \times 1000$. (D) Image of the centre of a partially crystalline area. $M \times 1000$. (E) Transition zone. $M \times 1000$. (F) Matrix. $M \times 10000$.

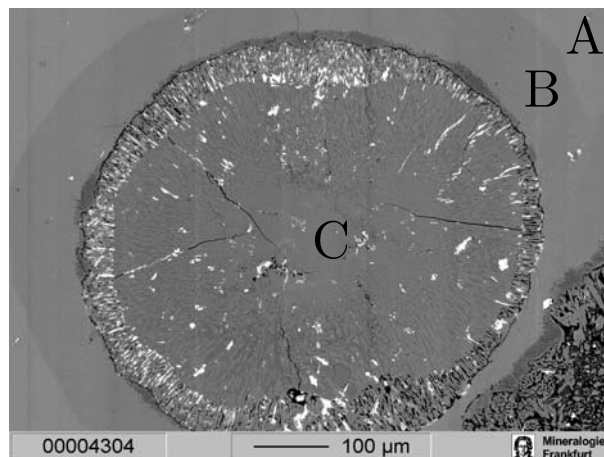


Figure 16: Microprobe image of the obsidian used for compositional analyses (Tab. 3). Several parts can be distinguished. The outer rims A and B correspond to the homogeneous matrix, but B is darker indicating a different composition. The centre of the area is marked by C. The partially crystalline ring can easily be identified and was analysed by electron microprobe. A scale bar is given in the figure.

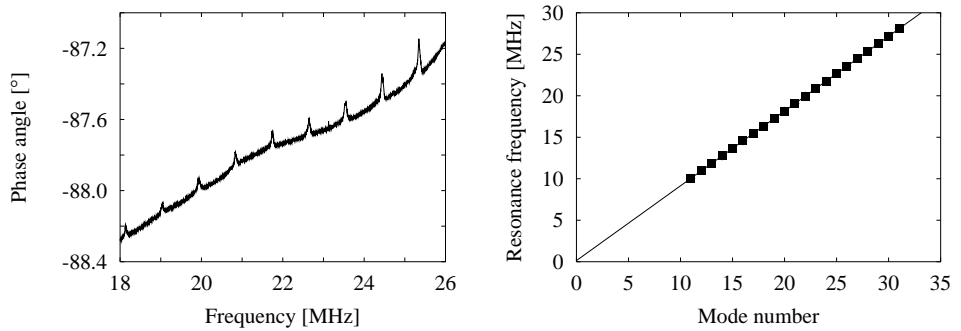


Figure 17: (left) Typical variation of phase angle of impedance of a quartz oscillator-obsidian sample system. (right) Experimental ultrasonic resonance frequencies of obsidian sample as extracted from the corresponding impedance spectrum on the left. The thickness of the obsidian sample was 3.191 mm.

$b = 9.45 \times 10^{-15}$ fm (Dianoux and Lander, 2002), and hence significantly different from the scattering length of all the other major elements present. Also, the SEM images of the obsidian samples show no porosity, and while it is, in principle, possible that the sample is porous at smaller length scales, we consider this unlikely. An assignment of the origin of the small-angle scattering to the Fe distribution, which in turn is correlated with the concentration of partially crystalline areas, is consistent with our observations, that a high concentration of partially crystalline areas causes a high scattered intensity, while a low concentration leads to significantly weaker scattering.

It is, however, obvious that general statements on inhomogeneous and complex materials such as natural glasses require a further characterisation of the samples. In addition to the chemical analysis, we therefore have performed a further characterisation by studying the elastic behaviour of two different obsidians (Fig. 17). One sample showed many partially crystalline areas (sample 19 in Fig. 14), the other only very few (sample 16). In the sample with many partially crystalline areas no resonance frequencies were observed which is most probably due to the scattering of the induced sound waves. From the resonance frequencies of the sample with only a few such areas a longitudinal wave velocity of 5752(2) m/s could be determined. This value is in reasonable agreement with data for an obsidian of 5780-5825 m/s (Meister et al., 1980). Our failed experiment on the sample with many partially crystalline areas precludes the use of ultrasonic measurements as a fast tool for the characterisation of very inhomogeneous samples.

The thermal expansion of two obsidians was measured in the temperature range 323–1173 K. One obsidian showed many of such partially crystalline areas (sample 19 in Fig. 14), the other only very few (sample 16). The thermal expansion of the first one

was $\alpha = 6.78(1)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and of the second sample $\alpha = 6.94(1)\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Hence, pending further experiments, it is conceivable that dilatometry may be sensitive enough to be useful to characterise obsidian samples, but this would require further investigation.

Table 1: Magnitudes of the power-law exponent α in Eqn. 1 for different rock specimen. The standard deviations shown are 1 σ confidence intervals.

No.	Rock	Locality	Description	Thickness [mm]	Exponent α
1	Basalt	Easter Islands, Chile	as received	3.1	3.30(5)
2	Basalt	Easter Islands, Chile	as received	3.4	3.50(4)
3	Basalt	unknown	as received	0.7	3.65(6)
4	Rhyolite	Kreuznach, Germany	30 min at 1900 K, powder	0.7	3.98(3)
5	Pumice	Laacher Sea, Germany	as received	2.5	4.0(1)
6	Pumice	Laacher Sea, Germany	as received	2.1	4.1(1)
7	Pumice	Laacher Sea, Germany	as received	1.0	4.15(6)
8	Basalt	Hirschberg, Germany	20 min at 1400 K, powder	0.5	3.27(6)
9	Basalt	Hirschberg, Germany	20 min at 1400 K, powder	1.5	3.50(7)
10	Basalt	Hirschberg, Germany	3 h at 1400 K, powder	1.0	4.15(10)
11	Basalt	Hirschberg, Germany	3 h at 1400 K, powder	1.4	4.25(10)
12	Phonolite	Laacher Sea, Germany	as received	2.5	4.05(8)
13	Phonolite	Laacher Sea, Germany	as received	2.6	4.05(6)
14	Phonolite	Laacher Sea, Germany	as received	3.7	4.00(6)
15a	Phonolite	Laacher Sea, Germany	30 min at 1700 K	4.3	4.00(7)
15b	Phonolite	Laacher Sea, Germany	30 min at 1700 K	4.3	2.8(2)
16	Obsidian	Lipari, Italy	as received	1.0	3.65(11)
17	Obsidian	Lipari, Italy	as received	1.2	3.80(7)
18	Obsidian	Lipari, Italy	as received	0.6	3.65(12)
19	Obsidian	Lipari, Italy	as received	0.9	3.85(7)

Table 2: Composition (in wt.%) of the samples determined by electron microprobe (JEOL, JXA-8900 RL, marked by *a*) and x-ray fluorescence analysis (PW 1404, Phillips, marked by *b*). The numbers in the second row correspond to sample numbers given in Tab. 1.

Oxide	Basalt ^{<i>a</i>}	Basalt ^{<i>b</i>}	Rhyolite ^{<i>a</i>}	Pumice ^{<i>b</i>}	Basalt ^{<i>a</i>}	Phonolite ^{<i>b</i>}
Sample no.	1,2	3	4	5-7	8-11	12-15
SiO ₂	49.3	42.7	72.9	59.2	58.1	62.4
K ₂ O	0.5	1.2	6.3	6.1	1.7	7.0
Na ₂ O	3.0	3.7	2.8	7.1	2.8	6.8
CaO	10.2	11.1	0.4	1.4	6.9	1.5
MnO	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	0.1
MgO	5.6	9.8	0.2	0.3	10.1	0.1
FeO	13.6	14.6	0.3	2.9	3.3	1.6
Al ₂ O ₃	15.1	13.4	13.4	22.4	15.3	20.1
TiO ₂	3.2	2.9	0.1	0.4	0.6	0.3

Table 3: Composition (in wt.%) of the obsidian determined by electron microprobe (JEOL, JXA-8900 RL). The corresponding regions are referred to as in Fig. 16. The terms ‘bright’ and ‘dark’ correspond to areas which show up as bright and dark regions in the microprobe image.

Oxide	A	B	C	bright	dark
SiO ₂	76.2	76.6	79.7	48.5	97.1
K ₂ O	5.1	3.3	2.0	0.3	0.2
Na ₂ O	2.3	4.0	4.5	0.8	0.6
CaO	0.7	0.7	0.6	5.1	0.1
MnO	0.1	0.1	0.1	2.7	-
MgO	0.1	0.1	0.1	2.4	-
FeO	1.6	1.5	0.4	38.8	0.2
Al ₂ O ₃	13.3	13.2	12.5	1.2	2.1
TiO ₂	0.1	0.1	0.1	0.4	0.1

4 Discussion

Small-angle neutron scattering experiments have been performed on volcanic rocks in the Q -range from 0.002 to 0.14 \AA^{-1} . The data analysis has shown that the scattered intensity from all rocks shows linear scaling behaviour over several orders of magnitude in intensity and about 1.5 orders of magnitude in the Q -range. Nearly all of the samples yield exponents of either $3 < \alpha < 4$ or $\alpha \approx 4$, indicating surface fractality and scattering from extended three-dimensional objects with smooth surfaces/interfaces, respectively.

The basalts (no. 1–3) yielded exponents of 3.3–3.65 which indicates surface fractality with a rather rough interface (as α increases from 3 to 4 the roughness of the surface decreases) between matrix and pores. The exponents for the basalt are only partially consistent with the values reported in Lucido et al. (1988) which were between 3.64 and 4.1, but have been obtained in a smaller Q -range of 0.007–0.1 \AA^{-1} . It therefore remains to be clarified, if basalts can be characterised by $\alpha \approx 3.5$, or if the whole range of $\alpha = 3.3$ –4 may be observed in natural basalts.

For the rhyolite a Q^{-4} dependence was found which is in agreement with Lucido et al. (1988) indicating scattering from smooth interfaces. As our sample was molten prior to the SANS measurement, this therefore may be an indication of a general feature of the microstructure of rhyolites. However, further experiments are needed to confirm this finding.

The pumice data can also be well described by a power-law with α -values of approximately 4, corresponding to a smooth interface between pores and matrix. These data are in agreement with Floriano et al. (1994) who investigated the structure of pumice by neutron diffraction and also found exponents close to 4. However, they found a continuous distribution of pore sizes up to $Q = 0.2 \text{\AA}^{-1}$ which deviates from our data in that the scattering intensity towards higher Q -values deviates from power-law scattering for all three measured pumices. Multiple scattering cannot be responsible for this behaviour as the intensity (all samples were from the same rock) did not show any correlation with the thickness. The possible effects causing such a flattening out of a scattering curve in the high Q -region were discussed by Radlinski et al. (1996). They concluded that this behaviour may be due to the presence of low-level scattering background which may originate either from the incoherent scattering on hydrogen nuclei contained in the samples or from scattering on small-scale density inhomogeneities developed during the rock evolution.

The pumice surface area of 3 m^2/g determined here is similar to the value of 5 m^2/g derived by Deganello et al. (1994), but no complete compositional analysis was given there. Papelis et al. (2003) reported specific surface areas (measured by gas-absorption)

for pumiceous obsidians which were between 0.1 and 0.4 m²/g depending on the particle size. It is worthwhile to note that the value from Deganello et al. (1994) as determined with a gas-absorption technique, which will fail to detect closed pores, is slightly higher than our value. As in SANS pores contribute to the scattering irrespective of whether they are open or closed, a higher value from the SANS measurement could have been expected. On the other hand, due to a probable difference in composition and structure a direct comparison between the two surface values is difficult, although the agreement between the order of magnitudes is very encouraging.

With the basalt samples (no. 8–11) it has been shown that a thermal treatment significantly influences the scattered intensity. Hence, at least in principle, it should be possible to relate the microstructure of the rock to its thermal history. The intensity from the basalt samples no. 10,11 is much smaller than that of samples no. 8,9 indicating that the pore volume decreases on thermal treatment. This conclusion is also supported by SEM images (Fig. 7) where it can be clearly seen that the longer treated sample exhibits significantly fewer pores than sample no. 8. This is probably due to degassing and due to coalescence of pores during the heat treatment. As evidenced by the slope change (from values between 3 and 4 to values of 4) due to the heat treatment, we observe a loss of fractality caused by the development of a smoother surface and a decrease of the overall surface. This is consistent with findings by Hurd et al. (1989) in that a heat treatment causes a smoother surface. Another result is that for samples no. 8,9 we initially observe a one-length-scale system which turns on thermal treatment into a two-length-scale system indicated by a change of the slope at Q about 0.02 Å⁻¹ (Fig. 6). Spalla et al. (2003) showed that for altered porous and granular systems an intermediate plateau occurs between a low and a high Q -region with Porod scattering. So, therefore it may be that as we only measured the lower Q -part, in which scattering originates from the interface between matrix and pores, the high Q -region in our data represents a transition to scattering from much smaller objects, which may be pores within grains. These inner pores would then be measurable at Q -values higher than about 0.1 Å⁻¹.

For both basalts (no. 9 and 10), an attempt was made to determine the effect of the heat treatment on their surface areas. A rough surface $S(r)$ of 4.3×10^6 m²/m³ or 2.53 m²/g was calculated for basalt no. 9 (short heat treatment), whereas for basalt no. 10 (longer heat treatment) the smooth surface S_0 gave a value of 0.2 m²/g which is consistent in that a smoother surface area should be lower than a rough surface. The rough surface is similar to a value for clay (1.7×10^7 m²/m³) reported by Allen (1991), but much lower when compared to 10–60 m²/g for shales (Tissot and Welte, 1984; Radlinski et al., 1996). However, the current lack of data and differences in composition and sample treatment

prevent any firm conclusions.

When the basalt data (no. 8–11) are compared with the phonolite data, it seems that they behave, at least qualitatively, rather similar in that after a thermal treatment the former one-Porod regime changed to a system which can be described by two power-laws. For the phonolite, the slope changed at $Q = 0.015 \text{ \AA}^{-1}$ from 4 to 2.8 indicating a transition in the scattering behaviour from a smooth surface to a mass fractal with an overall loss in intensity in comparison to the natural samples. The decrease in intensity might be due to a decrease of the number of pores. This can be seen from the SEM images with smallest magnification (Fig. 12). Although from the images A and D it seems that the treated sample has a smoother surface than the natural one, both samples give an exponent of 4, implying a smooth surface for both samples. However, a comparison of the images B and C with E and F rather shows similar and smooth surfaces. In contrast to the basalt where on thermal treatment the α -values changed in the low Q -region, this did not happen for the phonolite. A reason for this may be that the untreated sample already had a smooth surface (with an α -value of 4 due to natural alteration processes) and a further heat treatment does not have an effect anymore.

From the SANS data for the obsidian, for which no data seem to have been published previously, exponents between 3.65 and 3.85 were obtained, indicating self-similarity of a microstructural feature. As the obsidian has no apparent porosity, as is evident from the SEM images (Fig. 15), we suggest that the origin of the SANS intensity and the intensity differences between different slices from the same sample is the inhomogeneous Fe distribution which is strongly enriched in the partially crystalline areas. Then, the differences in the scattered intensities of the four obsidians can be attributed to the concentration of the partially crystalline areas, and this is what we observed on the OM-images.

In summary, we have shown that the scattered intensity from a number of volcanic rocks obeys a power-law behaviour, and thus that the rock microstructure is fractal. Particularly, the data from treated and untreated rock samples reveal that it is possible to deduce an influence of the thermal history on the microstructure by SANS. Using the concept of fractality these findings may help to understand the evolution of rocks by characterising the microstructure with respect to a given thermal history. Already twenty years ago, Avnir et al. (1984) proposed fractality as a new classification feature for materials. Since then neither for rocks nor any other type of material a more general scheme based on fractality has been realized. This is due to complex processes by which a rock and its pore space are formed over time. For a more detailed characterisation of rocks, therefore, it is important to include information about the evolution history of

the studied rocks and to measure the microstructure over extended Q -regions, including ultra small-angle neutron scattering.

Acknowledgements

The authors would like to thank D. Ceglarek (AG Prof. Kolbesen, Frankfurt) for the help with SEM images. Further, we thank C. Bendall, N. Laskowski (Frankfurt), P. Appel, B. Mader (Kiel) for microprobe and x-ray fluorescence analyses of the samples. Samples were provided by T. Hansteen, A. Freundt, K. Haase (Kiel) and M. Hort (Hamburg). The financial support of this research by the German Science Foundation (DFG, Wi 1232/9) is gratefully acknowledged.

References

- Allen, A. J. (1991). Time-resolved phenomena in cements, clays and porous rocks. *Journal of Applied Crystallography*, 24:624–634.
- Avnir, D., Farin, D., and Pfeifer, P. (1984). Molecular fractal surfaces. *Nature*, 308:261–263.
- Bale, H. D. and Schmidt, P. W. (1984). Small-angle x-ray-scattering investigation of submicroscopic porosity with fractal properties. *Physical Review Letters*, 53(6):596–599.
- Deganello, G., Duca, D., Martorana, A., Fagherazzi, G., and Benedetti, A. (1994). Pumice-supported palladium catalysts: II. Selective hydrogenation of 1,3-cyclooctadiene. *Journal of Catalysis*, 150:127–134.
- Dianoux, A.-J. and Lander, G., editors (2002). *Neutron Data Booklet*. Institut Laue-Langevin, Grenoble, France. Neutrons for Science.
- Florianio, M. A., Venezia, A. M., Deganello, G., Svensson, E. C., and Root, J. H. (1994). The structure of pumice by neutron diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 27:271–277.
- Haussühl, S. (1983). *Kristallphysik*. Weinheim, Physik-Verlag, Chemie Verlag.

- Hurd, A. J., Schaefer, D. W., Smith, D. M., Ross, S. B., Le Méhauté, A., and Spooner, S. (1989). Surface areas of fractally rough particles studied by scattering. *Physical Review B*, 39(13):9742–9745.
- Lucido, G., Triolo, R., and Caponetti, E. (1988). Fractal approach in petrology: Small-angle neutron scattering experiments with volcanic rocks. *Physical Review B*, 38(13):9031–9034.
- Mandelbrot, B. B. (1977). *Fractals: Form, Chance, and Dimension*. San Francisco, Freeman.
- Mandelbrot, B. B. (1982). *The Fractal Geometry of Nature*. San Francisco, Freeman.
- Meister, R., Robertson, E. C., Werre, R. W., and Raspet, R. (1980). Elastic moduli of rock glasses under pressure to 8 kilobars and geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, 85:6461–6470.
- Papelis, C., Um, W., Russell, C. E., and Chapman, J. B. (2003). Measuring the specific surface area of natural and manmade glasses: effects of formation process, morphology, and particle size. *Colloids and Surfaces A*, 215:221–239.
- Radlinski, A. P., Boreham, C. J., Wignall, G. D., and Lin, J.-S. (1996). Microstructural evolution of source rock during hydrocarbon generation: a small-angle-scattering study. *Physical Review B*, 53(21):14152–14160.
- Radlinski, A. P., Radlinska, E. Z., Agamalian, M., Wignall, G. D., Lindner, P., and Randl, O. G. (1999). Fractal geometry of rocks. *Physical Review Letters*, 82(15):3078–3081.
- Radlinski, A. P., Radlinska, E. Z., Agamalian, M., Wignall, G. D., Lindner, P., and Randl, O. G. (2000). The fractal microstructure of ancient sedimentary rocks. *Journal of Applied Crystallography*, 33:860–862.
- Schmidt, P. W. (1991). Small angle scattering studies of disordered, porous and fractal systems. *Journal of Applied Crystallography*, 24:414–435.
- Schwahn, D., Hahn, K., Streib, J., and Springer, T. (1990). Critical fluctuations and relaxation phenomena in the isotopic blend polystyrene/deuteropolystyrene investigated by small angle neutron scattering. *Journal of Chemical Physics*, 93(11):8383–8391.
- Sen, D., Mazumder, S., and Tarafdar, S. (2002). Pore morphology and pore surface roughening in rocks: a small-angle neutron scattering investigation. *Journal of Materials Science*, 37:941–947.

- Spalla, O., Lyonnard, S., and Testard, F. (2003). Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium. *Journal of Applied Crystallography*, 36:338–347.
- Tissot, B. P. and Welte, D. H. (1984). *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin.
- Wong, P., Howard, J., and Lin, J.-S. (1986). Surface roughening and the fractal nature of rocks. *Physical Review Letters*, 57(5):637–640.

Neutron imaging and neutron tomography as non-destructive tools to study bulk-rock samples

BJÖRN WINKLER^{1)*}, KARSTEN KNORR¹⁾, ANDREAS KAHLE¹⁾, PETER VONTOBEL²⁾, EBERHARD LEHMANN²⁾,
BERNARD HENNION³⁾ and GUY BAYON⁴⁾

¹⁾Kristallographie / Institut für Geowissenschaften / Universität Kiel, Olshausenstr. 40, D-24098 Kiel, Germany

²⁾ASQ Division WHGA 349, Paul Scherrer Institut, CH-5232 Villigen, Switzerland

³⁾Laboratoire Léon Brillouin, CE Saclay, F-91911 Gif-sur-Yvette, France

⁴⁾DRN/ DRE/ SIREN, CE Saclay, F-91911 Gif-sur-Yvette, France

Abstract: Neutron imaging and neutron tomography can be used as non-destructive tools for the analysis of bulk-rock samples. Here, we establish the spatial resolution currently available, and discuss applications such as phase analysis and the observation of dynamic processes.

Key-words: neutron imaging, tomography, non-destructive analysis.

1. Introduction

Many problems in petrology require an analysis of bulk-rock samples with respect to their mineral composition, grain size and grain distribution. Ideally, such an analysis would be carried out non-destructively on bulk samples, be rapid and inexpensive, would allow to detect features with sizes ranging from a few μm to a few cm, and give the data in digitized form for automatic post-processing. As such an ideal method has not yet been conceived, it is necessary to develop a variety of tools complementing the 'classical' approaches such as the visual inspection of thin sections.

Recently, X-ray tomography has been established as a tool to investigate bulk-rock properties (Denison *et al.*, 1997; Ketcham & Carlson, 2001). Successful applications of this technique were for example the study of melt-flows in partially molten rocks (Brown *et al.*, 1999) and the visualisation of plagioclase networks (Philpotts *et al.*, 1999). We have recently proposed to study the properties of silicate melts by 'dynamic neutron imaging' (Bayon *et al.*, 2000; Kahle *et al.*, in prep.). The extension of these measurements to neutron-tomographic measurements is at least in principle straightforward, and as there generally is a 'complementarity' between X-ray and neutron-scattering experiments (Furrer, 1998), we have investigated the applicability of neutron tomography to the study of bulk-rock properties. Before discussing neutron tomography we

will first describe the experimental set-up, the capabilities and the limitations of neutron imaging and then describe the extensions necessary to derive three-dimensional tomographic data.

In neutron imaging, the sample is illuminated by a parallel beam of neutrons. The transmitted beam is recorded with a position-sensitive detector. The transmission of a sample depends on the neutron-absorption and -scattering cross-sections and the concentration of the isotopes present in the sample. Strongly absorbing elements, like Cd and Gd, are usually not present in significant quantities in natural samples, and instead scattering from elements with a large scattering cross-section, such as hydrogen or iron will be the dominant origin of the contrast. This can be seen from Table 1.

The characteristics of neutron-imaging experiments, such as the spatial resolution, depend on the divergence of the neutron beam, the sensitivity, dynamical range and spatial resolution of the detector, aberrations due to optical elements, the geometric dimensions of the set-up, and on the type of converter used to generate electromagnetic radiation from the transmitted neutron beam. Neutron imaging (neutron radiography) is well established and has been used to study a very diverse range of objects (Lehmann *et al.*, 1999). For example a current application is to check pyrotechnical components of the Ariane rockets.

High-resolution images can be obtained if photographic film or image plates are used as detectors. These do not

*E-mail: bjoern@min.uni-kiel.de

Table 1. Thermal neutron cross-sections of elements typically present in geological samples (Sears, 1992).

Element	Scattering	Absorption	Total
H	82.02	0.3326	82.35
C	5.55	0.0035	5.55
O	4.23	0.0002	4.23
Na	3.28	0.53	3.81
Mg	3.71	0.063	3.77
Al	1.50	0.231	1.73
Si	2.17	0.171	2.34
K	1.96	2.1	4.06
Ca	2.83	0.43	3.26
Fe	11.62	2.56	14.18

Minerals can most easily be distinguished if the difference between their total cross-sections (concentration-weighted sums of cross-sections of elements present in a mineral) differ strongly. Hence, hydrous minerals can always easily be distinguished from anhydrous minerals.

require the use of additional optical elements. A spatial resolution of 20-100 μm can be achieved. One disadvantage of photographic film is that the data have to be digitized for quantitative analysis. Also, neutron-sensitive image plates do not require an additional converter, and have both a larger dynamic range of 10^5 and a very linear response. The sensitivity of an image plate is usually higher than that of photographic film, and the former require exposure times of a few seconds only.

Intermediate-resolution images can be obtained with cooled slow-scan CCD-based cameras which are used to record the light emitted from a scintillator. Usually, the camera is arranged at a right angle to the neutron beam in a shielded casing to minimize radiation damage and the detection of γ -rays. Hence, some optical elements, such as a mirror and a lens are required. In ideal cases, the spatial resolution is on the order of 250 μm and the exposure times are a few 10 s. Conventional CCD-based video cameras can be used if the incident neutron flux and the absorption contrast are sufficient. From our experience the resolution of such measurements is currently rather limited and even in very favourable conditions it is difficult to detect objects with a diameter of less than 0.7 mm.

The data obtained by neutron imaging as described above are two-dimensional projections of the distribution of the elements. The principle of tomographic investigations is to collect a large number of such two-dimensional projections by rotating the object around an axis perpendicular to the incident beam and to reconstruct a three-dimensional data set from these images. The first step in a tomographic experiment, namely the collection of a set of two-dimensional transmission data sets, ultimately determines the maximum available resolution. The minimum number of orientations for which images have to be recorded depends on the spatial resolution of a single image. The second step, the reconstruction of the three-dimensional image, is computationally intensive. Several programs are available commercially or have been placed in the public domain. Before the reconstruction, corrections are usually applied to the individual images to remove the influence of changes of the intensity of the incident neutron beam and to eliminate so-called 'white spots' due to γ -radiation.

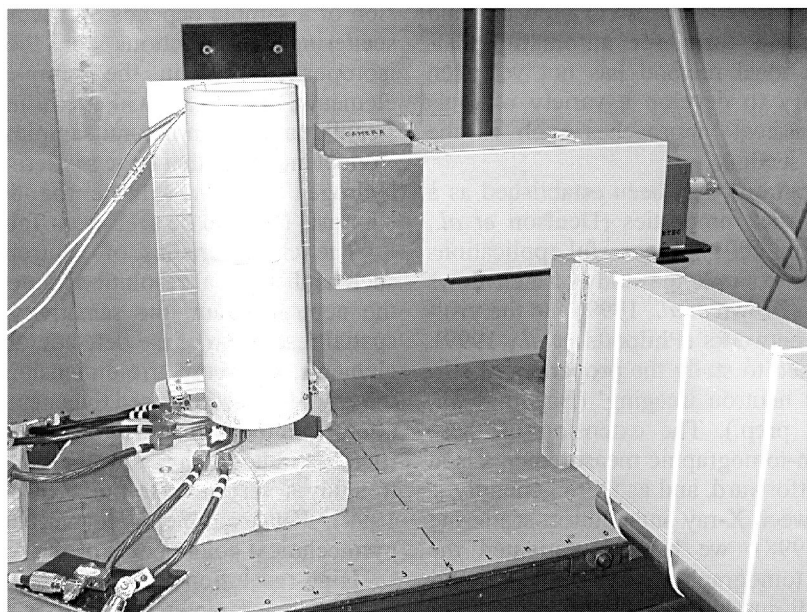


Fig. 1. The experimental set-up at the neutronography station of the Orphée reactor in Saclay. The end of the collimator is visible in the lower-right-hand corner. The neutron converter, scintillator and video camera are enclosed in the box in the middle of the figure. The furnace used by us is seen to the left, for clarity it has been shifted out of the path of the neutron beam. The height of the beam is 70 mm.

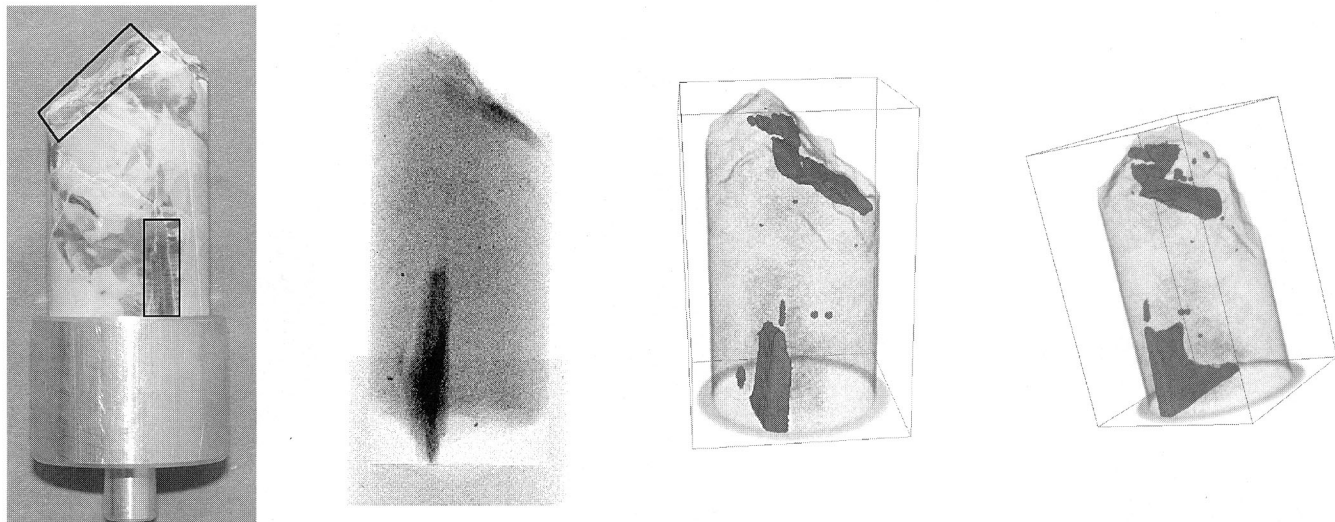


Fig. 2. Photograph (left), neutronographic image and three-dimensional tomographic images (right) of a pegmatite granite. The sample diameter is 23 mm. Two mica grains are marked in the photograph. The neutronographic image shows the sample holder at the bottom of the sample, and the two mica grains. The tomographic images allow to study their intergrowth with the other minerals.

2. Experimental details

We performed several sets of experiments to explore the features of different set-ups.

The first set of experiments was performed at the Swiss neutron source SINQ (Bauer, 1998), at the NEUTRA station (Lehmann *et al.*, 1999). This quasi-continuous spallation source is currently operated with a lead target. In its present state, the flux is currently lower than in Saclay, at the position we used for the experiments it is $3.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ at the sample. The illuminated area has a diameter of 350 mm. We used a neutron-sensitive image plate (Fuji BAS-ND 2040) in conjunction with an off-line scanner (Fuji BAS2500). This limits the resolution to $> 50 \mu\text{m}$. The dynamic range of the image plate is excellent (in the order of 10^5), and the sensitivity allows exposures in the order of 20 s. After scanning, the image is available in digitized format and can be used for quantitative analysis. For the tomography a liquid-nitrogen-cooled slow-scan CCD camera was used (Astromed 3200 from Perkin Elmer). This camera was equipped with a 135 mm Pentax objective, viewing a mirror which reflected the light generated by the incident neutrons in a scintillator. Recording times per image are about 20 s at a proton current of $1100 \mu\text{A}$. For the tomography, the samples were rotated from 0 - 180° in steps of 0.9° . While most of our experiments were performed with cylindrical samples having a diameter of approximately 23 mm, this is not a prerequisite, and indeed any shape is permissible. The corrections for spatial and temporal variations in the intensity of the incident beam and for 'white spots' were performed using the program IDL, which was also used to reconstruct the three-dimensional image by filtered back-projection (Rivers, 1998). The subsequent visualization of the data was based on the program VG-Studio Max 1.0 and Image Pro Plus 3.0.

In the second set, the neutronography station of the Orphée reactor in Saclay was used. Here, neutrons from the 'cold source' are guided to the station with a beam guide. Collimators, such as Soller slits, can be inserted at the end of the neutron guide (Fig. 1). The neutron flux is comparatively high ($5 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$). The dimensions of the illuminated area are 50 mm x 30 mm. The facility is mainly used for material testing by visual inspection of high-resolution images recorded on photographic film. Large objects are investigated by placing them on a moving table. The facility also allows time-dependent neutron imaging by video recording, and we have recently begun to exploit this technique for the measurement of properties of melts (Bayon *et al.*, 2000; Kahle *et al.*, in prep.). The video system consists of a NE 426 scintillator screen, a NOCTICON-tube-type video camera ($5 \times 10^{-4} \text{ Lux}$) without intensifier and a SAPHIRE image processor from Quantel Ltd. The storage of images is achieved on magnetic discs for fixed images or on video-tapes for dynamic recordings. Due to the limited dynamic range and spatial resolution, this technique is currently applicable only for measurements of systems which have very strong absorption contrasts.

3. Applications

3.1 Tomography with a CCD camera

For practical reasons it is not possible to use high-resolution data obtained with off-line image plates or photographic films for neutron tomography. As will be shown below, video recording is unsuitable due to the poor resolution and too small dynamic range. This leaves as the only alternative data obtained with the cooled slow-scan CCD-camera. Figure 2 shows a photo, a single transmis-

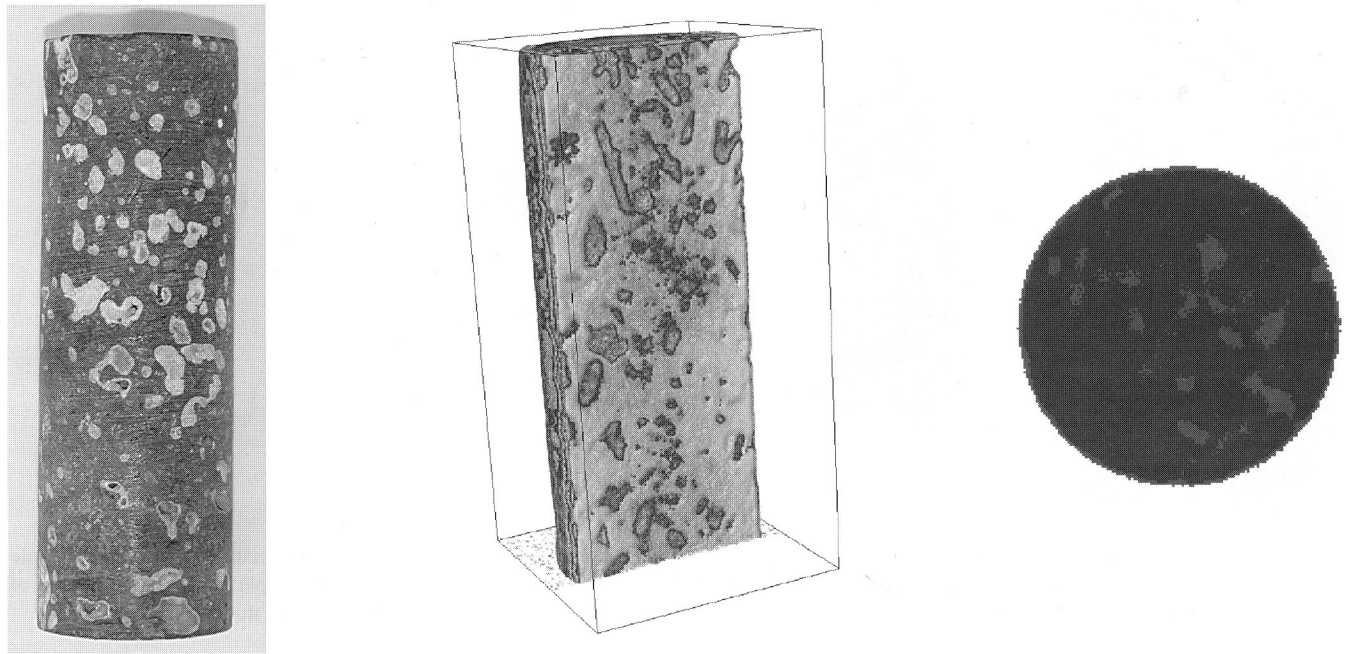


Fig. 3. Photograph (left), three-dimensional tomographic image (middle) and a two-dimensional virtual slice (right) of a basanite. The zeolite-encrusted cavities can be seen in the bulk sample (left) and in the tomographic slice (middle). Slices obtained from the volume data can then be used for quantitative analysis.

sion measurement and a three-dimensional reconstruction of tomography data obtained from a pegmatite granite sample. The main constituents are muscovite, feldspar and quartz. Visual inspection of the sample showed two large muscovite grains, which can also easily be identified in the

tomograph. The contrast is very high, as the muscovite is the only hydrogen-containing mineral.

Figure 3 shows a photograph and a tomographic image of a basanite. Here, the main scattering contrast is between the rock and the pores. Virtual sections through the sample

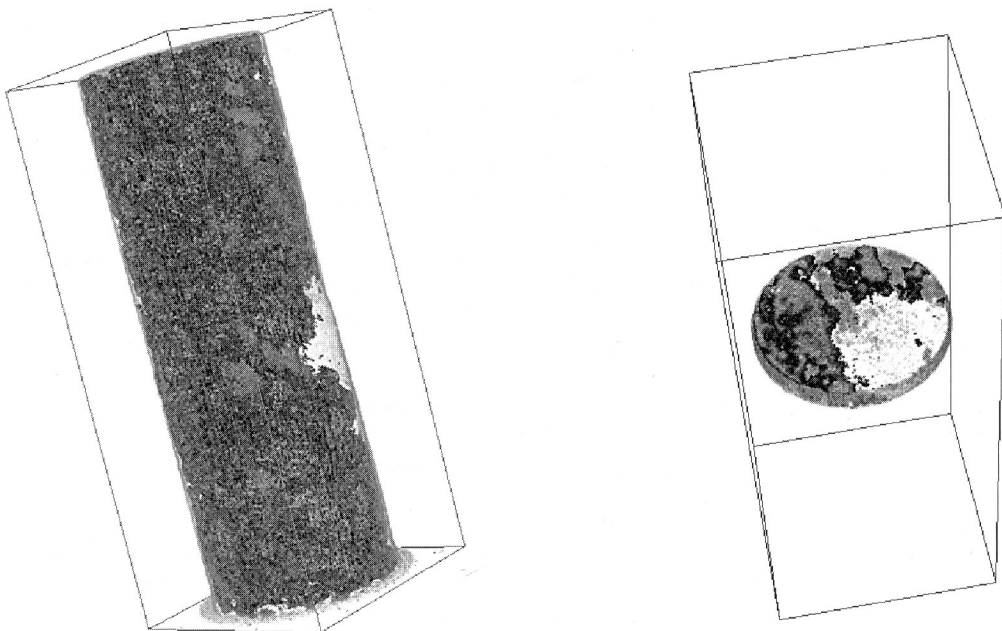


Fig. 4. Tomographic picture of a garnet-mica schist. A large garnet grain which is transparent to the neutron beam can be seen at the right-hand side of the cylinder. A virtual slice of this sample is shown on the right.

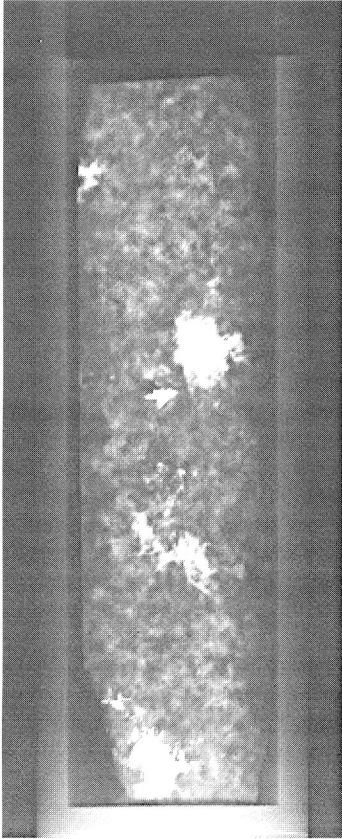


Fig. 5. Neutronographic image scanned from a photographic-film of a granite cylinder in a graphite sample container. The diameter of the cylinder is 23 mm. The original image shows very fine details, but the quality of the image is degraded during scanning and electronic processing.

can be used to investigate the homogeneity of the pore distribution and the pore-size distribution. Such an analysis can be based on the determination of the number of 'volume-pixels' having a grey-value in a certain range associated with a mineral species or with cavities. It is also

possible to use commercially available programs normally employed for automatic thin-section analysis to analyze slices obtained from the tomography. In the example shown in Fig. 3, the pore volume is about 18 vol%. This analysis was performed here as a feasibility study using one slice only, but could trivially be extended to many slices in order to decrease the statistical uncertainty.

As a final example, in Fig. 4 a three-dimensional image of a garnet-mica schist is shown. In contrast to the pegmatite, where the hydrogen-rich muscovite was easily identifiable, here it is the anhydrous garnet which can be most clearly seen, as it is nearly completely transparent to neutrons. The reconstructed image has then been used to obtain a slice, which allows to look at the mineral phases and their intergrowth in more detail.

3.2 Imaging with photographic film

An image of a granite obtained with photographic film at the Orphee reactor is shown in Fig. 5. Individual mineral grains can clearly be distinguished and the original film shows very fine details. A comparison of this photo with the measurements discussed before, which were taken with an image plate shows that the spatial resolution of images obtained with an image plate are only slightly worse than those obtained with films. Therefore the advantages of an image plate (larger dynamic range, the excellent linearity, and the easy processing of the recorded data) favours its use in most applications. In contrast, the resolution of images extracted from a video film, which is discussed below, is much worse, and attempts to obtain images with identifiable mineral grains were unsuccessful.

3.3 Dynamic imaging with a video recorder

In Fig. 6 a sequence of images extracted from a video film of a 'falling sphere' experiment is shown (Bayon *et al.*, 2000; Kahle *et al.*, in prep.). This allows to monitor the velocity of a sphere, which can then be used to determine the viscosity and density of silicate melts at high temperatures. Clearly, under these favourable conditions dynamic

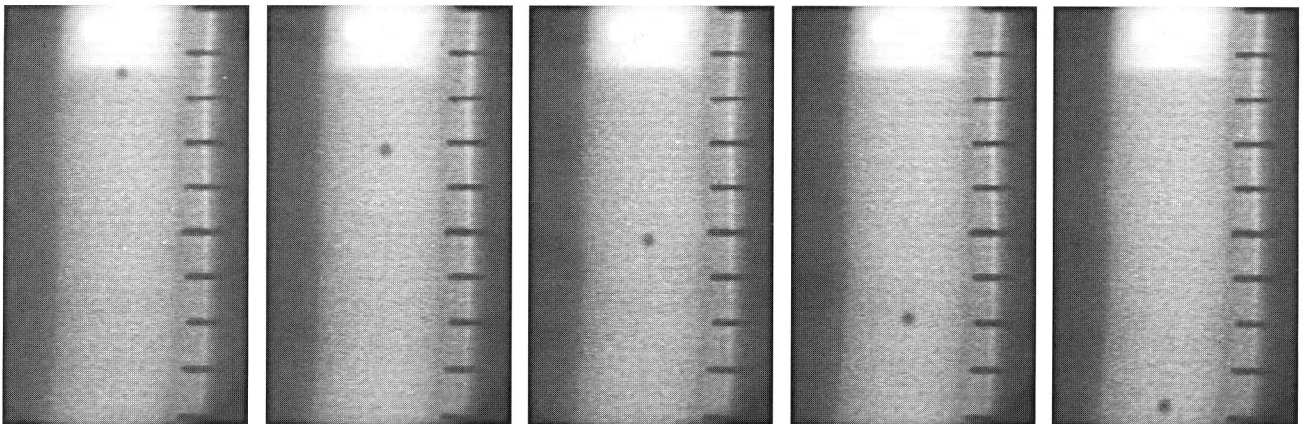


Fig. 6. Frames extracted from a video recording of a strongly absorbing Hf-sphere falling in a silicate melt. The diameter of the sphere is 3 mm, the horizontal bars are 10 mm apart.

neutron imaging can give information not available otherwise. However, for most other potential applications, an improvement of the poor spatial resolution of about 0.5 mm is required.

4. Discussion

We have shown that neutron-transmission measurements can be used to study a variety of phenomena of bulk-rock samples. We have explored the spatial resolution available with different experimental set-ups. We find that it is generally difficult to analyze the tomographic data if the sample is very fine grained and contains a substantial amount of homogeneously distributed hydrous minerals. In contrast, coarse-grained samples are easy to investigate. The limits of this technique are, however, not well defined at the moment and further experiments are required to assess the full potential of this method. A modal analysis of coarse-grained samples can be performed in a variety of ways, and from the results obtained here, we estimate that the error could be reduced to about a few percent if an extended set of slices would be used.

The spatial resolution in neutron-tomographic experiments is currently not as high as that available in X-ray tomography, where resolutions down to 1 μm can be achieved. However, it seems that current developments of new detectors for neutron tomography will lead to a resolution of about 5-10 μm in the near future, which is probably sufficient for most applications in the Earth Sciences. Current developments of more sensitive detectors, such as cooled CCD detectors with an improved sensitivity will allow *in-situ* studies with a higher spatial resolution than currently available, and hence the direct observation of temperature- and/or pressure-induced changes. The large area illuminated by the neutron beam and the possibility to construct transparent sample environments will then be very advantageous. Therefore, we expect that neutron tomography will increasingly be used as a non-destructive tool for bulk rock analysis, complementing other approaches.

Acknowledgments: We thank W.D. Carlson for his constructive criticism of the manuscript. This study was partially funded by the German Science Foundation (Grant Wi1232/10).

References

- Bauer, G. (1998): Operation and development of the new spallation neutron source SINQ at the Paul Scherrer Institute. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B139**, 65-71.
- Bayon, G., Winkler, B., Kahle, A., Hennion, B., Boutrouille, P. (2001): Application of dynamic neutron imaging in the earth sciences to determine viscosities and densities of silicate melts. *Nondestr. Test. Eval.*, **16**, 287-296.
- Brown, M.A., Brown, M., Carlson, W.D., Denison, C. (1999): Topology of syntectonic melt-flow networks in the deep crust: Inferences from three-dimensional images of leucosome geometry in migmatites. *Am. Mineral.*, **84**, 1793-1818.
- Denison, C., Carlson, W.D., Ketcham, R.A. (1997): Three-dimensional quantitative textural analysis of metamorphic rocks using high-resolution computed X-ray tomography: Part I. Methods and techniques. *J. metamorphic Geol.*, **15**, 29-44.
- Furrer, A., editor (1998): "Complementarity between neutron and synchrotron X-ray scattering". World Scientific, 377 pp.
- Ketcham, R.A. & Carlson, W.D. (2001): Acquisition, optimisation and interpretation of x-ray computed tomographic imagery: Applications to the geosciences. *Computers and Geosciences*, **27**, 381-400.
- Lehmann, E., Pleinert, H., Williams, T., Pralong, C. (1999): Application of new radiation detection techniques at the Paul Scherrer Institut, especially at the spallation neutron source. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A424**, 158-164.
- Philpotts, A.R., Brustman, C.M., Shi, J., Carlson, W.D., Denison, C. (1999): Plagioclase-chain networks in slowly cooled basaltic magma. *Am. Mineral.*, **84**, 1819-1829.
- Rivers, M. (1998): X-ray computed Microtomography at GeoSoil-EnviroCARS. <http://www-fp.mcs.anl.gov/xray-cmt/rivers>.
- Sears, V.F. (1992): Scattering length for neutrons. in Wilson, A.J.C., editor, "International Tables for Crystallography", volume C. Mathematical, physical and chemical tables, pages 383-391. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Received 5 February 2001

Modified version received 14 August 2001

Accepted 10 October 2001

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen herzlich danken, die durch ihr Mitwirken zum Entstehen dieser Arbeit sowohl fachlich als auch menschlich beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt meinem Betreuer Prof. Dr. Björn Winkler (Frankfurt) für die Möglichkeit der Anfertigung dieser Dissertation und für die Unterstützung bei zahlreichen Experimenten.

Dr. Bernard Hennion vom Laboratoire Léon Brillouin (Saclay, Frankreich) möchte ich herzlich für seine Unterstützung bei den Experimenten in Frankreich danken. Er hat so manchen Stein aus dem Weg gerollt.

Den Werkstätten in Kiel (stv. Günther Bresa) und Frankfurt (stv. Joachim Feuchter) sei für die Unterstützung bei der Konstruktion des Hochtemperaturofens, respektive der Fertigung von diversen Bauteilen gedankt.

Philippe Boutrouille (Saclay) danke ich für die Hilfestellung bei technischen Problemen in der Radiographieanlage.

Barbara Mader, Dr. Peter Appel (Kiel) und Chris Bendall, Dr. Norbert Laskowski (Frankfurt) danke ich für die Durchführung von Mikrosonden- und Röntgenfluoreszenzanalysen.

Prof. Dr. Harro Schmeling (Frankfurt) danke ich für die Unterstützung bei den Finite-Differenzen-Rechnungen.

Prof. Dr. Don Dingwell (München) danke ich für die Unterstützung bei den ersten Versuchen zur Herstellung von Schmelzen.

Dr. Carsten Griewatsch (Kiel) sei für die Beantwortung diverser Computerfragen herzlich gedankt.

Doris Ceglarek (Frankfurt) danke ich für ihren Einsatz bei der Durchführung der Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop.

Ute Hantsch (Frankfurt) sei für die Unterstützung während einer Messreihe in Saclay gedankt.

Dr. Jürgen Glinnemann (Frankfurt), Dr. Karsten Knorr (Kiel) und herzlichst Bodil Reller danke ich fürs Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ohne die finanzielle Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Bildung, Transport und Differentiation von Silikatschmelzen“ hätte diese Arbeit nicht angefertigt werden können (Projekt Wi 1232/9).

Die Experimente am LLB wurden von der Europäischen Kommission im Programm „Access to Research Infrastructure Action of the Improving Human Potential (Contract no. HPRI-CT-1999-00032)“ finanziell gefördert.

Zu guter Letzt bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern der Abteilung Mineralogie des Instituts für Geowissenschaften der Uni Kiel und den Mitarbeitern der Abteilung Kristallographie des Instituts für Mineralogie der Uni Frankfurt für eine angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, Andreas Kahle, dass die vorliegende Abhandlung, abgesehen von der Beratung durch meinen Betreuer Prof. Dr. B. Winkler, nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch in Teilen an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen. Teile dieser Abhandlung sind bereits in internationalen Zeitschriften veröffentlicht, respektive zur Veröffentlichung eingereicht.

Frankfurt/Main, 16. August 2003

(Andreas Kahle)

CURRICULUM VITAE

ANDREAS KAHLE

Adresse

Universität Frankfurt
Institut für Mineralogie
Abt. Kristallographie
Senckenberganlage 30
60054 Frankfurt a.M.

privat:
Speyerer Str. 19a
60327 Frankfurt a.M.

Persönliches

Geburtsdatum: 15. November 1969
Nationalität: deutsch

Schulische Ausbildung

08.80–06.82 Orientierungsstufe in Stadthagen
08.82–06.89 Ratsgymnasium in Stadthagen, Abitur

Wissenschaftliche Ausbildung

10.91 Beginn des Studiums der Mineralogie an der Universität Kiel
01.94 Vordiplom in Mineralogie (Note: gut)
09.94–09.95 Studium der Physik und Chemie an der University of Newcastle upon Tyne (England)
02.99 Abschluss: Diplom-Mineraloge (Note: sehr gut)
Titel der Diplomarbeit: Experimentelle Untersuchungen an CsHSO_3 und Cs_2SO_4 im Vergleich mit Computerexperimenten
03.99-03.02 Beginn der Promotion bei Prof. Dr. B. Winkler am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel
seit 04.02 Weiterführung der Promotion bei Prof. Dr. B. Winkler am Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt

Berufliche Tätigkeiten

- 10.95–09.97 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Kristallographie von Prof. Dr. Wulf Depmeier am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel
- 10.97–01.99 Wissenschaftlicher Mitarbeiter in der AG Computational-Crystallography von Prof. Dr. B. Winkler am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel
- 03.99–03.02 Wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am Institut für Geowissenschaften, Universität Kiel
- seit 04.02 Wissenschaftlicher Angestellter auf Zeit am Institut für Mineralogie, Universität Frankfurt

Arbeitstätigkeiten

- 08.89–12.89 Ausbildung als Sparkassenkaufmann, Stadthagen
- 01.90–03.91 Zivildienst in einer Tagesbildungsstätte, Stadthagen

Frankfurt/Main, 16. August 2003