

Brandenburgische Geowiss. Beitr.	Kleinmachnow	4 (1997), 2	S. 83 – 87	2 Abb., 3 Tab., 3 Lit.
----------------------------------	--------------	-------------	------------	------------------------

Stöchiometrische Mineralberechnung auf der Grundlage von RDA- und RFA-Daten am Beispiel von Kaolinen und Lateriten aus dem Nordsudan*

MARIO WIPKI

Einleitung

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 69 an der TU Berlin wurden Untersuchungen an Kaolinen und bauxitischen Lateriten aus dem Nordsudan mit dem Ziel durchgeführt, die Eigenschaften, die Verbreitung und vor allem die Genese dieser Gesteine zu klären (WIPKI 1995). Hierbei waren mineralogische und vor allem auch chemische Analysen wichtige Bestandteile. Anhand dieser Ergebnisse wurden beispielsweise An- und Abreicherungstendenzen in den Verwitterungsprodukten abgeleitet, Ausgangsgesteine rekonstruiert und nicht zuletzt eine lagerstättenkundliche Beurteilung der jeweiligen Vorkommen in Hinblick auf eine industrielle Nutzung durchgeführt.

Insgesamt lagen 350 Proben zur Bearbeitung vor. Deshalb mußte eine möglichst effiziente Methode für die quantitative Mineralanalyse gefunden werden. Bei der quantitativen röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse treten häufig eine Reihe von Problemen auf (Tab. 1), deren Lösung einen höheren zeitlichen und apparativen Aufwand erfordern.

So ist es u. a. erforderlich, Verfahren zur Matrixkorrektur (Massenschwächungskoeffizienten), wie das Zumischen von Standardsubstanzen oder schwere Absorber, anzuwenden. Zusätzlich müssen Eichkurven zur Überprüfung der Ergebnisse erstellt werden. Aufgrund des hohen präparativen Aufwands wird hier oftmals auf eine Matrixkorrektur verzichtet. Werden jedoch lediglich die Intensitäten oder Flächen zur Quantifizierung der Mineralphasen herangezogen, lassen sich aus den Ergebnissen bestenfalls Tendenzen ableiten.

Um diese Probleme zu umgehen, lag es nahe, die in jedem Fall benötigten qualitativen RDA- und die RFA-Daten zu kombinieren, um so, ähnlich der CIPW-Norm für magmatische Gesteine, eine „normative“ stöchiometrische Berechnung durchzuführen. Allerdings werden nur Mineralphasen berechnet, die tatsächlich in einer Probenpopulation durch RDA identifiziert wurden. Dieses Prinzip wurde bereits von BARDOSSY & ALEVA (1990) für lateritische Verwitterungsprodukte vorgeschlagen.

Methodik

Der überwiegende Teil der Proben bestand aus bauxitführenden Flintclays und eingekieselten Kaolinen. Da sich

diese wegen ihrer besonderen Festigkeitseigenschaften nicht dispergieren ließen, mußten sämtliche Analysen am Gesamtgestein erfolgen.

Die Proben wurden in einer Scheibenschwingmühle mit Widia-Einsatz vier Minuten lang aufgemahlen. Die qualitative mineralogische Bestimmung erfolgte mit Hilfe eines PHILIPS-Röntgendiffraktometers (PW 1729/Programm APD 1700) mit Cu-K α -Strahlung (50 kV, 30 mA) und Monochromator im Meßbereich zwischen 3° und 40° bzw. 73° bei einer Goniometergeschwindigkeit von 1,2° (2 θ)/Minute.

Röntgenfluoreszenzanalysen wurden mit einem PHILIPS PW 1404/10 und dem Programm Oxiquant an Schmelztabletten durchgeführt. Für deren Herstellung diente Lithiumtetraborat (Spectromelt) als Schmelzmittel, das im Verhältnis 6:1 mit der Probe vermischt wurde.

Um die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der RFA-Messungen zu überprüfen, wurden mehrere international zertifizierte Standards (z. B. BCS-CRM 348 ball clay) bei jeder Meßreihe parallel gemessen. Die ermittelten Abweichungen bei den Hauptelementen lagen im Durchschnitt bei $\pm 3\%$, bei den Spurenelementen bei $\pm 10\%$, so daß hier eine verlässliche Basis für die Berechnungen gegeben war.

Stöchiometrische Mineralberechnung

Für die stöchiometrische Berechnung wurden mit Hilfe des Statistikprogramms SPSS PC+ 5.0 mehrere Stapelverarbeitungsdateien geschrieben, wie dies beispielhaft für bauxitführende Laterite (Flintclays) in Tab. 2 in Kurzform dargestellt ist. Hierbei war es notwendig, bestimmte Vereinfachungen vorzunehmen. So wurden beispielsweise nur die theoretischen Elementgehalte der einzelnen Mineralphasen zugrunde gelegt. Die Berechnungen in Form von Stapelverarbeitungsdateien erfolgen über jene Elemente, die nur an eine Mineralphase gebunden sind. Die Gehalte an Kaolinit wurden beispielsweise über SiO₂ (quarzfremde Laterite!), Crandallit über P₂O₅, Böhmit, Gibbsit und Diaspor über den Rest-Al₂O₃-Gehalt berechnet.

Das Erstellen von Stapelverarbeitungsdateien ist unkompliziert und läßt sich auch ohne tiefgreifende Programmierkenntnisse durchführen. Bei wechselndem Mineralbestand einer anderen Probengruppe können die einzelnen Module aus den bereits vorhandenen Stapelverarbeitungs-

Tab. 1

Probleme bei der quantitativen röntgendiffraktometrischen Phasenanalyse von Gesteinen und Mineralgemischen (nach STROH 1988).

- Korngrößeneffekte
- Textureffekte
- Sichere Identifizierung aller in einer Mischprobe enthaltenen Phasen
- Röntgenamorphe Substanzen
- Nachweisgrenzen
- Matrixeffekte (unterschiedliche Massenschwächungskoeffizienten)
- Aufwendiges Vermischen der Proben mit internen Standards
- Langwieriges Erstellen von Eichkurven
- Reproduzierbarkeit der Ergebnisse
- Auswertesoftware des Herstellers meist nur bedingt geeignet

dateien in entsprechend neuer Reihenfolge wiederum zu einer Datei zusammengefügt und gespeichert werden. Je größer die Probenanzahl ist, um so effizienter ist diese Methode. Die Rechenzeit spielt hierbei so gut wie keine Rolle.

Ergebnisse der Mineralberechnung

Die berechneten Mineralgehalte (vgl. Tab. 3) werden zunächst auf die Kommastelle genau ausgegeben. Diese Genauigkeit dient jedoch lediglich dazu, die Differenzen zwischen RFA-Summe und berechneter Mineralsumme exakt zu bestimmen. Die Spurenelemente, die in die Berechnung nicht eingeflossen sind, werden von der Differenzzahl subtrahiert. Das Ergebnis (Diff.-Total) ist hierbei ein Maß für die Genauigkeit der Berechnung.

Ein wichtiger Vorteil ist, daß anhand der Differenzzahl qualitative Fehler in der röntgendiffraktometrischen Auswertung deutlich gemacht werden können. Erfahrungsgemäß sind Differenzen von mehr als 3 % auf nicht identifizierte Mineralphasen zurückzuführen, was beispielsweise durch Interferenzüberlagerungen oder durch die Nachweisgrenze der RDA bedingt sein kann. Weicht andererseits die chemische Zusammensetzung eines Minerals stark von dessen idealer Formel ab, so wird sich auch dies durch eine erhöhte Differenzzahl bemerkbar machen.

Um die chemisch-mineralogischen Verhältnisse für die untersuchten Flintclays näher zu überprüfen, wurde im Dreistoffdiagramm $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 1) der theoretische Gehalt von 39,5 % Al_2O_3 für reinen Kaolinit (ideale Zusammensetzung) als Trennungslinie eingezeichnet.

Tab. 2

Beispiel einer stöchiometrischen Mineralberechnung für quarzfreie böhmithührende Laterite (Flintclays) aus dem NW-Sudan mit dem Programm SPSS/PC+, 5.0

```

GET /FILE 'Flintclay.sys'.
compute Al2O3Kaolinit = SiO2 * 0.849462365.
compute K1 = Al2O3Kaolinit + SiO2.
compute Kaolinit = K1 * (100/86).
compute Al2O3Rest = Al2O3 - Al2O3Kaolinit.
compute Al2O3Crandallit = P2O5 * 1.146.
compute Crandallit = P2O5 * 3.466303755.
compute Al2O3Bauxit = Al2O3Rest - Al2O3Crandallit.
compute Böhmit = Al2O3Bauxit * 1.176.
compute KaolinH2O = Kaolinit - K1.
compute CrandallitH2O = Crandallit - (P2O5*2.8317).
compute BöhmitH2O = Al2O3Bauxit * 0.176.
compute H2OKCB = KaolinH2O + CrandallitH2O + BöhmitH2O.
compute RestH2O = GV - H2OKCB.
compute Hämatit = Fe2O2.
(compute Goethit = Fe2O3 + RestH2O.)
compute Anatas; Rutil = TiO2.
compute Mineralsumme = Kaolinit + Crandallit + Böhmit + Hämatit (Goethit) + Anatas; Rutil.
compute Differenz = RFASumme - Mineralsumme.
compute Restsumme = Spurenelemente/10000.
compute Differenz Total = Restsumme - Differenz.

```

Tab. 3 Beispiele für stöchiometrische Umrechnungen auf der Basis von RDA- und RFA-Daten (Angaben in Masse-%).

Jebel Tawiga (NW-Sudan) - quarzfreie Laterite (Flintclays)												
Probe	Kao-linit	Böhmit	Cran-dallit	Häm./Goeth.	Rutil/Anatas	Calcit	Mineral-Summe	RFA-Summe	Diff.	Rest-Summe	Diff.-Total	
1705	69,4	6,0	0,8	22,8	1,4	0,0	100,35	100,73	0,38	0,42	0,05	
1706	94,8	1,4	0,4	2,0	1,8	0,0	100,32	100,75	0,43	0,31	-0,12	
1707	80,3	1,2	0,7	16,4	1,3	0,0	99,81	100,40	0,59	0,44	-0,15	
1709	91,1	3,1	1,2	3,5	1,0	0,0	99,83	100,33	0,50	0,49	-0,01	
1710	94,2	1,8	0,3	1,0	3,0	0,0	100,27	100,53	0,26	0,24	-0,02	
1711	55,7	7,6	2,1	32,2	2,5	0,0	100,13	100,56	0,43	0,38	-0,05	
1713	74,5	18,9	0,8	2,1	2,9	2,1	99,17	101,01	1,84	0,81	-1,03	
1721	13,3	13,7	3,4	68,0	0,8	0,0	99,14	99,32	0,18	0,39	0,21	
1742	49,4	6,8	3,5	38,3	1,4	0,0	99,36	99,98	0,62	0,52	-0,10	

Gedaref-Gebiet (E-Sudan) - eingekieselte, alunithaltige Kaoline												
Probe	Kao-linit	Opal-CT Quarz	Alu-nit	Goya-zit	Häma-tit	Ana-tas	Cal-cit	Mineral-Summe	RFA-Summe	Diff.	Rest-Summe	Diff.-Total
880	31,6	63,3	1,8	0,8	0,9	0,5	0,6	99,61	99,43	-0,19	0,21	0,40
882	40,5	56,1	0,6	0,3	1,2	0,8	0,0	99,44	99,91	0,47	0,46	-0,01
883	72,9	18,7	1,1	0,8	2,9	1,2	0,0	97,60	97,79	0,19	0,31	0,12
1892	38,0	39,1	19,3	0,5	1,8	0,7	0,0	99,28	99,36	0,07	-0,21	-0,28
1896	71,6	21,8	4,7	0,8	0,7	0,5	0,0	100,06	99,83	-0,23	-0,17	0,06
1898	54,8	41,8	1,0	0,4	0,7	1,3	0,0	100,05	100,48	0,43	0,48	0,05
1899	40,3	55,9	1,1	0,4	1,4	0,8	0,0	99,77	99,94	0,17	0,22	0,05
1900	76,9	17,9	3,7	1,2	0,6	0,3	0,0	100,61	100,42	-0,18	-0,02	0,16
1901	44,5	51,4	0,9	0,4	1,6	0,8	0,0	99,40	99,56	0,16	0,30	0,14

net. Proben, die unterhalb dieser Linie liegen, müßten somit freie Aluminiumphasen in Form von Böhmit, Gibbsit oder Diaspor enthalten, sofern die theoretischen mit den tatsächlichen chemischen Gehalten übereinstimmen. Bei der Überprüfung in den Röntgendiagrammen zeigte sich, daß sämtliche Proben im unteren Feld, die mehr als 2,5 Masse-% Böhmit bzw. Gibbsit enthielten (Nachweisgrenze der RDA!), hier tatsächlich entsprechende Interferenzen aufwiesen. Mikrosondenanalysen an den Kaoliniten zeigten, daß diese in ihrer chemischen Zusammensetzung nur unwesentlich von einer idealen Formel abweichen (theoretisches Si/Al-Verhältnis = 1,04, gemessen = 1,05).

Sind in den Proben Mischkristallphasen vorhanden, so müssen die chemischen Verhältnisse für die Berechnung näher bestimmt werden. Hierbei können oftmals multivariate statistische Verfahren wie Korrelationsrechnungen, Faktoren- und Clusteranalysen hilfreich sein. So konnte beispielsweise belegt werden, daß Mischkristalle der Crandallit-Gruppe, die in den untersuchten Flintclays bis zu 15 % enthalten sind, überwiegend Barium (Gorceixit) und Strontium (Goyazit), z. T. auch SEE (Florencit) als Kationen enthalten (Abb. 2). Nachträgliche Mikrosondenanalysen an ausgewählten Proben bestätigten wiederum die statistischen Ergebnisse.

Die Mischungsverhältnisse im Mineral lassen sich häufig auch durch Auswertung der Interferenzverschiebungen im

Röntgendiagramm bestimmen (z. B. K-Na-Alunit oder Calcit-Dolomit). Dies ist natürlich nur bei Konzentrationen oberhalb der RDA-Nachweisgrenze möglich. Alternativ kann die ungefähre Zusammensetzung, von beispielsweise Feldspat, auch durch Dünnschliffmikroskopie ermittelt werden. Sind diese Ergebnisse zu ungenau, müssen Untersuchungen der chemischen Verhältnisse durch Mikrosondenanalysen erfolgen. Sofern die untersuchten Proben für eine größere Anzahl repräsentativ sind, ist dies auch hinsichtlich der Kosten vertretbar.

Das Hauptproblem bei der stöchiometrischen Berechnung ist, daß nicht alle beliebigen Mineralgemische anhand des Gesamtgesteinschemismus berechnet werden können. Grund hierfür ist das Auftreten eines oder mehrerer Elemente in unterschiedlichen Mineralphasen. Bei einer Mischung aus Illit, Kaolinit und Kalifeldspat ist Kalium in zwei, Silizium und Aluminium in drei Phasen vorhanden. Deshalb müssen die Massegehalte von mindestens einer Mineralphase durch eine andere Methode (z. B. RDA, IR-Spektroskopie, TG-Analysen etc.) bestimmt werden. In dem genannten Beispiel lassen sich die Anteile an Kaolinit und Illit zur Not auch über den Glühverlust ermitteln, da lediglich diese beiden Phasen OH-Gruppen enthalten.

Komplexere Mischungen, in denen zusätzlich noch Wechsellagerungsminerale auftreten, können mit der Methode nicht berechnet werden.

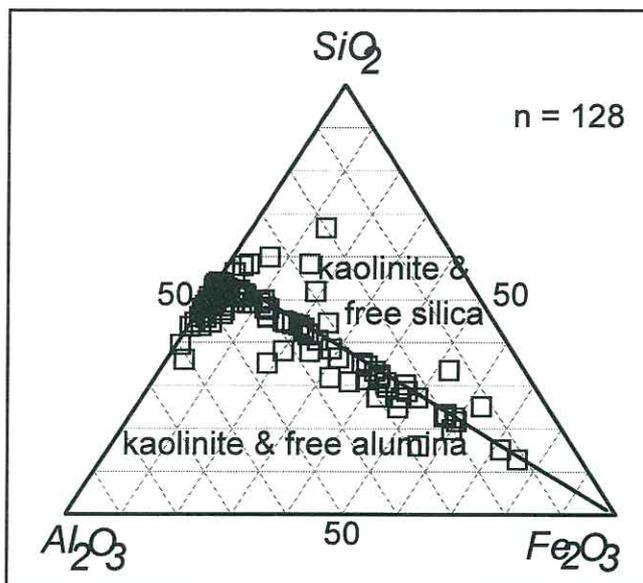


Abb. 1 Dreistoffdiagramm für Saprolithe und Laterite vom Jebel Tawiga, NW-Sudan (WIPKI 1995)

Diskussion der Ergebnisse

Die stöchiometrische Berechnung von Mineralphasen auf der Basis von RDA- und RFA-Daten hat sich als eine Methode erwiesen, bei der genaue und reproduzierbare

Ergebnisse erzielt werden können. Besonders bei größerer Probenanzahl zeigt sich die Effizienz dieser Methode.

Die Genauigkeit der Berechnung kann durch Vergleich zwischen RFA- und Mineralsumme bestimmt werden. Tre-

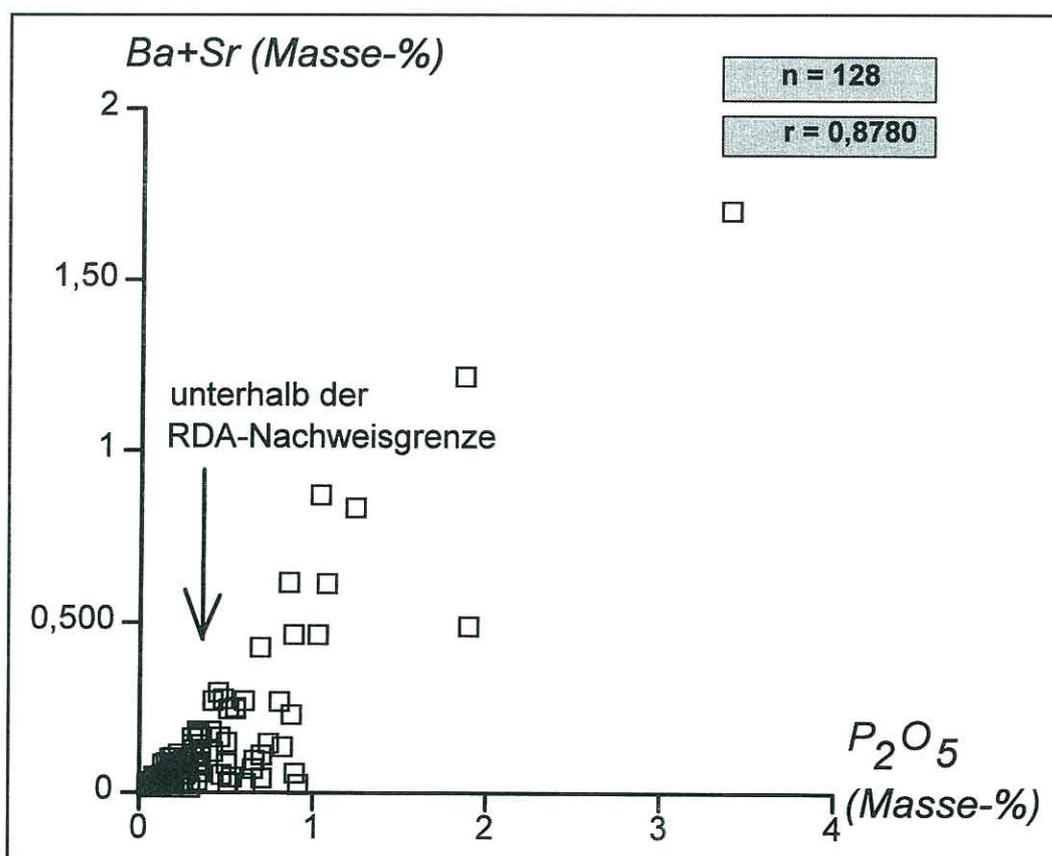


Abb. 2

Korrelation zwischen Ba+Sr und P_2O_5 für die Mischkristalle Goyazit/Gorceixit in den Lateriten vom Jebel Tawiga, NW-Sudan

ten hierbei größere Differenzen auf, so ist dies oftmals auf eine unzureichende qualitative Auswertung der Röntgendiagramme zurückzuführen. Erfahrungsgemäß müssen, zumindest bei den untersuchten Verwitterungsprodukten, nur wenige Proben auf ihre mineralogische bzw. chemische Zusammensetzung neu überprüft werden.

Ein weiterer Vorteil ist, daß auch akzessorische Gemengteile unterhalb der RDA-Nachweisgrenze ($\sim < 3\%$) berechnet werden können. Voraussetzung ist allerdings, daß diese durch Korrelations-, Cluster- oder Faktorenanalysen bzw. mit Hilfe anderer Verfahren tatsächlich nachweisbar sind.

Darüber hinaus können Probleme der Interferenzüberlagerung (z. B. Kaolinit - Klinochlor), wie sie bei der Röntgenanalyse auftreten, oftmals durch stöchiometrische Berechnung umgangen werden.

Nachteilig ist, daß diese Methode lediglich für Proben mit einem vergleichsweise „einfachen“ Mineralbestand angewendet werden kann. Die Möglichkeiten der Berechnung sind einerseits durch zunehmende Komplexität der einzelnen Phasen (z. B. Wechsellagerungsminerale, Mischkristalle, diadocher Ersatz) und andererseits durch das gleichzeitige Auftreten eines oder mehrerer Elemente in verschiedenen Mineralen begrenzt. Besteht jedoch die Wahlmöglichkeit zwischen stöchiometrischer Berechnung und quantitativer Röntgenanalyse, so ist die erstgenannte Methode aus den beschriebenen Gründen vorzuziehen.

Zusammenfassung

Am Beispiel lateritischer Verwitterungsprodukte aus dem Nordsudan wird eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe der Mineralbestand quantitativ bestimmt werden kann.

Grundlage bildet zum einen die qualitative röntgendiffraktometrische Analyse (RDA), durch die zunächst eine Identifizierung aller Mineralphasen erfolgt. Anschließend werden durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) die Haupt- und Spurenelemente der Gesamtprobe bestimmt. Auf der Basis dieser beiden Datensätze erfolgt eine stöchiometrische Berechnung der tatsächlich vorhandenen Mineralphasen. Besonders bei einer größeren Anzahl von Proben hat sich dieses Verfahren als hoch effizient erwiesen.

Summary

Using as an example the laterite weathering products in North Sudan, a method is presented with the help of which the mineral stand can be determined quantitatively.

The basis for this is, on the one hand, the qualitative x-ray diffraction analysis (RDA) through which, at first, an identification of all mineral phases takes place. After that, the principal and trace elements of the total sample are determined by means of x-ray fluorescence analysis (RFA). On the basis of these two sets of data, a stoichiometric calculation of the really existing mineral phases takes place. Especially with a large number of samples this process has proven to be highly efficient.

Literatur

- BARDOSSY, G. & G. J. J. ALEVA (1990): Lateritic Bauxites.- Developments in Economic Geology, **27**, 624 S., Amsterdam (Elsevier)
- STROH, A. (1988): Quantitative röntgendiffraktometrische Phasenanalyse von Gesteinen und Mineralgemischen. - Dissertation, 228 S., Gießen
- WIPKI, M. (1995): Eigenschaften, Verbreitung und Entstehung von Kaolinlagerstätten im Nordsudan. - Dissertation (Köster), 213 S., Berlin

Anschrift des Autors:
Dr. Mario Wipki
Technische Universität Berlin
FG Lagerstättenforschung,
Ernst-Reuter-Platz 1
10587 Berlin

* Vorgetragen am 17. Januar 1996 anlässlich der 1. Fachtagung des LGRB über „Röntgenphasenanalyse bindiger Sedimente – eine Standortbestimmung“.