## MITTEILUNGEN

der

# ÖSTERREICHISCHEN MINERALOGISCHEN GESELLSCHAFT

Nº 126

1978

## TÄTIGKEITSBERICHT ÜBER DAS VEREINSJAHR 1976

Im Vereinsjahr 1976 fanden folgende Vorträge statt:

26.	1.	A. Preisinger (Wien):	Der Kristall und seine Oberfläche
29.	3.	E.F. Stumpfl (Leoben):	Buntmetallagerstätten in metamorphen Gesteinen
31.	3.	P. Wieden (Wien):	Die Bedeutung der technischen Gesteins- kunde für den Straßenbau
12.	4.	R. Gutdeutsch (Wien):	Tiefbau der Alpen aus geophysikalischer Sicht
17.	5.	H. G. Scharbert (Wien):	Neuere Untersuchungen an moldanubi- schen Granatpyroxeniten ("Eklogite")
14.	6.	P. Moore (Chicago)	Toward a Universal Classification of the Mineral Species
8.	11.	M. Okrusch (Braunschweig):	Kristallines Grundgebirge im Spessart und Odenwald – ein Vergleich
13.	12.	H. Weninger (Leoben):	Tsumeb und seine Mineralien

Zusätzlich wurden 2 Sammlerabende, 2 Bestimmungsabende und 4 Tauschabende abgehalten. Die durchschnittliche Besucherzahl dieser Veranstaltungen lag bei 30 Personen. Dies ist der niedrigste Stand seit vielen Jahren und im wesentlichen auf die sehr schlecht besuchten Vorträge mit den an sich für unsere Sammler gedachten mineralogischen Themen, wie z. B. die Vorträge Über Tsumeb und die chilenischen Kupferlagerstätten, zurückzuführen. Die Tausch- und Bestimmungsabende sind dagegen meist Überdurchschnittlich gut besucht.

Außerdem wurden auch heuer wieder zwei Exkursionen durchgeführt. Eine Exkursion brachte unter Führung von Herrn P. A. Huber und Herrn Dr. E. Piso einen Überblick über einige Mineralfundstellen des Burgenlandes. An dieser Exkursion haben 40 Personen teilgenommen. Die zweite Exkursion, im Herbst des Vereinsjahres führte zu mineralogisch und petrologisch interessanten Fundpunkten des nördlichen Wald- und Mühlviertels. Diese Exkursion stand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. G. Scharbert und Herrn Dr. F. Koller. An dieser Exkursion nahmen 26 Personen teil.

Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in vier Vorstandssitzungen.

Derzeitiger Mitgliederstand: 310 Inländer, 26 Ausländer. Der Zuwachs gegenüber dem Vereinsjahr 1975 beträgt 7 Mitglieder.

> Dr. G. Niedermayr eh. (Schriftführer)

1. Im abgelaufenen Vereinsjahr fanden folgende Vortröge statt:

24. 1.	Prof. Dipl.–Ing. DDr. Hans Wieseneder (Wien): Die Anatolienexkursion 1976 des Mineralogisch-Petrographischen Institutes der Universität Wien
14. 3.	Doz. Dr. G. Kurat, Dr. A. Kracher und Prof. Dr. H. G. Scharbert (Wien): Die Olivinbomben von Kapfenstein (Steiermark)
28. 3.	Dr. A. Beran (Wien): Über die Mineralogie der Ankerite und Siderite des Steirischen Erz- berges
18. 4.	Prof. Dr. P. Paulitsch (Darmstadt): Experimentelle Gefügekunde
25. 4.	Prof. Dr. H. Meixner (Salzburg): Die Uranmineralparagenesen
23. 5.	Dr. F. Koller (Wien): Die Diorite und ihre Mineralvorkommen im nördlichen Waldviertel
17. <b>10</b> .	Dr. P. Jacobsen (Hamburg): Die hydrothermalen Alkali-Aluminium–Lösungen und die Entwick– lung der Messinalagerstätten
14. 11.	Dr. F. Pertlik (Wien): Mineralogie und Kristallchemie von Arseniten (As <sup>+3</sup> – Sauerstoff– verbindungen)
23. 11.	(gem.m.d. Verein zur Verbreitung naturwissenschaftlicher Kennt+ nisse) Prof. DiplIng. DDr. H. Wieseneder (Wien): Der Vulkanismus im Lichte der neuen erdwissenschaftlichen Forschung
12. 12.	DiplIng. W. Paar (Salzburg): Die Uranvererzung von Mitterberg, Salzburg

Zusätzlich wurden 3 Sammlerabende, 1 Bestimmungsabend und 4 Tauschabende abgehalten. Die durchschnittliche Besucherzahl dieser Veranstaltungen lag bei 29 Personen.

Darüber hinaus fand eine Exkursion in den Nibelungen- und Strudengau und in das Machland statt, dabei wurde auch die Mineraliensammlung des Stiftes Kremsmünster besucht. An dieser Exkursion haben 12 Personen teilgenommen. Die gemeinsame Arbeitstagung der Schweizerischen Mineralogischen und Petrographischen Gesellschaft und der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft fand Anfang September in Salzburg statt. Gastgeber waren die erdwissenschaftlichen Institute der Universität Salzburg, die auch an der erfolgreichen Abwicklung der Tagung und der anschließenden Exkursionen wesentlichen Anteil hatten. Das Tagungsprogramm umfaßte insgesamt 31 Vorträge zu aktuellen petrologisch-geologischen und mineralogischen Themen der Alpen und wurde durch Exkursionen auf den Großglockner, in die Scheelit-Lagerstätte Felbertal und zur Knappenwand bzw. in die Gneisplattenbrüche der Rauris ergänzt. Zur Tagung waren mehr als 50 Personen, davon die Hälfte als Vortragende, angemeldet – an den Exkursionen haben 36 Personen teilgenommen. Die Tagung kann als voller Erfolg gewertet werden, bedauerlicherweise haben von ästerreichischer Seite kaum Sammler daran Interesse gezeigt, obwohl das Programm einige sehr interessante Punkte aufzuweisen hatte.

- Die Abwicklung der geschäftlichen Angelegenheiten erfolgte in vier Vorstandssitzungen. Dar

   über hinaus waren noch mehrere Sitzungen des Organisationskomitees f

   ür die vorhin genannte Tagung notwendig.
- 3. Die Aussendung des Heftes Nr. 125 der Mitteilungen der ÖMG erfolgte zu Beginn des Berichtsjahres. Das Heft Nr. 126 der Mitteilungen der Österreichischen Mineralogischen Gesellschaft wird voraussichtlich noch vor dem Sommer 1978 erscheinen. Ferner wird im Vereinsjahr 1978 an alle ordentlichen Mitglieder ein Tauern-Führer sowie ein Sonderheft mit Vorträgen anläßlich der gemeinsamen Herbsttagung 1977 der ÖMG mit der Schweizerischen Mineralogisch-Petrographischen Gesellschaft zur Verteilung gelangen.
- Herrn Univ.-Prof. Dr. F. Trojer (Leoben) wurde die Agricola Medaille der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft f
  ür Verdienst auf dem Gebiete der Technischen Mineralogie verliehen. Wir gratulieren.
- 5. Mitgliederbewegung:

neue Mitglieder:	6 (davon 1 Au	sländer)
verstorben	4 (P. A. Brugr Franz Lange Dr. Dipll Bergdirektor	nann, er, ng. Vinzenz Janik, r DiplIng. K. Tausch)
ausgetreten	5	
gestrichen	6	
d <b>e</b> rzeitiger Mitgliederstand daher	327	
Wien, am 23.1.1978	Dr	. G. Niedermayr eh. (Schriftführer)

#### BERICHT ÜBER DIE BURGENLANDEXKURSION DER ÖMG AM

#### 23. MAI 1976

von

#### PETER HUBER

#### Exkursionsroute: Wien – Wiener Neustadt – Aspang – Oberwart – Rumpersdorf – Schlaining – Bernstein – Kirchschlag – Oberpullendorf – Stoob – Pauliberg – Eisenstadt – Neusiedla. See – Wien

Von Wien aus führte die Fahrt durch das Wiener Becken über Wiener Neustadt zunächst in Richtung Wechsel.

Nachdem auf einige, in der Nähe der Wechselbundesstraße gelegene Fundstellen (ehem. Berabau von Pitten, Calcit von Seebenstein, Rauchauarze von Edlitz, Titanit vom Mäselberg) hingewiesen werden konnte, gab Herr Hofrat Dipl.-Ing. Dr. Wieden einen Überblick über die Entstehung und Gewinnung der Aspanger Weißerde (Hauptbestandteile: Sericit, Quarz u. a.), die oft fälschlich als Kaolin bezeichnet wird. Nach einem kurzen Aufenthalt in Oberwart wurde die kleine Ortschaft Rumpersdorf (4 km OSO Schlaining) erreicht. Etwa 3 km nördlich des Ortes wird ein großer Steinbruch betrieben; u. a. sind neben kaum mm-großem Maanetit xx auch bläuliche Chalzedonkrusten zu beobachten. Die Exkursionsteilnehmer besuchten jedoch einen kleineren, ca. 2 km nordöstl. von Rumpersdorf am Plischa-Bach im Bundesforst aeleaenen Aufschluß. Im Chloritfels eingewachsen kommen häufia Maanetitoktaeder vor. Die Kristalle (max. Kantenlänae bis 1,7 cm!) sind offmals miteinander verwachsen, seltener nach (111) verzwillinat. Es finden sich auch Pyritwürfel, die aber meist verwittert sind, sowie Serpentinasbest (Chrysotil). Obwohl dieser Fundort schon sehr ausgebeutet erscheint, konnten doch einige brauchbare Belegstücke aufgesammelt werden.

Die weitere Exkursionsroute führte durch <u>Stadtschlaining</u>. Aus technischen Gründen war es nicht möglich, den Antimonerzbergbau zu besuchen. Im folgenden eine kurze Aufzählung des Mineralinhaltes dieser Lagerstätte: Neben dem Haupterz Antimonit, das in schwach metamorphen Gesteinen der Rechnitzer Serie eingeschaltet ist, sind bekannt: Pyrit xx, Markasit xx, Zinnober, Calcit in kleinen Kristallen, neuerdings auch in großen Skalenoedern und in der Oxidationszone Antimonocker und andere Sb-Oxide. In letzter Zeit gelangen Funde sehr kleiner Kristalle von Zinkblende und Arsenkies auf Quarz, darüber hinaus wurden Vivianit xx sowie unscheinbare Ankerit xx und Gips xx festgestellt. Ein Tonmineral in einem Antimonitgang erwies sich als Montmorillonit-Chlorit (1:1). (Persönliche Mitteilung von Herrn Prof. A. Preisinger.)

Bekannt ist der sogenannte "Edelserpentin" von <u>Bernstein</u>, der in mehreren Brüchen abgebaut und zu Ziergegenständen verarbeitet wird. Wie Untersuchungen ergaben, handelt es sich beim "Edelserpentin" um einen dichten Chlorit aus der Gruppe der 14 Å-Chlorite. Die Hauptmasse des Gesteins, in dem das dunkelgrüne Mineral in Form von Linsen und Adern eingeschlossen ist, besteht jedoch vorwiegend aus Chrysotil und Antigorit. Hin und wieder sind auch kleine Magnetit xx und etwas Malachit zu beobachten.

Aus einem Quarzitbruch unweit des Ortes stammen dunkle MnO<sub>2</sub>-Dendriten. Südwestlich des Ortes erschließt ein Stollen ein wenig bedeutendes (Eisen)-Kiesvorkommen.

Nach dem Mittagessen war der Besuch der ungefähr 2 km nördlich von Bernstein gelegenen Opalfundstelle vorgesehen. Durch eine offensichtlich erst vor kurzer Zeit erfolgte Baggergrabung, die eine Stelle gut aufschloß, gab es reichlich Fundmöglichkeiten. Die Opale sind meist milchig-weiß, doch fanden sich auch blaßgrün und bräunlich gefärbte Stücke.

Wenn es auch nicht möglich war, verschiedene kleine Fundpunkte um Kirchschlag aufzusuchen, so sei hier doch eine knappe Übersicht gegeben: <u>Redlschlag</u> (kleine Kupfererzlagerstätte mit vorwiegend Kupferkies, Malachit sowie Brauneisen u.a.m.), <u>Straß bei Aigen</u> (Rauchquarz), <u>Radegundenstein</u> (Pegmatit mit Schörl und selten Granat), <u>Steinbach</u> (Hornblende, Granat; in Klüften des Peridotits Calcitxx, Aragonitxx, kleine Magnetitxx; Muskovit, Biotit, Feldspat; Spinell u.a.m.).

Herr Dr. E. Piso (Wien) erläuterte während der Weiterfahrt die Zusammensetzung und Genese der Basalte von Oberpullendorf, Stoob und des geologisch etwas jüngeren <u>Pauliberges</u>. An auftretenden Basaltarten sind (entsprechend den aufeinanderfolgenden Eruptionsphasen) zu unterscheiden: ein dunkler und heller Alkaliolivinbasalt, Basalt vom "Sonnenbrenner"-Typ und ein doleritischer Trachybasalt. Wenn auch in dem großen Steinbruch keine bedeutenden Mineralfunde zu erwarten sind, sollten doch Sammler mehr auf die seltenen, unter dem Stereomikroskop sehr hübschen Hohlraumauffüllungen achten. Im einzelnen wären zu erwähnen: Augitxx, Diopsidxx, Sanidinxx, nadelförmige Apatitxx, Magnetitxx, Rutilxx, Ilmenitxx, Pyrolusit, Hauyn (?), ferner Calcit auf Dolomit, häufig dunkler Glimmer (Lepidomelan) und Nontronit.

Eine lebhafte Diskussion entwickelte sich über die Frage nach der Entstehung der auffälligen, bis metergroßen "Basaltbomben".

Nach Eisenstadt wurde von Herrn Prof. Dr. Preisinger in einem interessanten Überblick die Bedeutung des Neusiedler Sees (Entstehung, Wasserhaushalt, Zusammensetzung der Sedimente u.a.m.) hervorgehoben.

Den Abschluß der Exkursion bildete das Abendessen im Neusiedler Seerestaurant.

Es darf angenommen werden, daß die zahlreichen Teilnehmer (60) trotz der wechselnden Wetterlage mit dem Erfolg der Exkursion zufrieden waren.

## Literatur (kurzer Auszug):

FEUERBACH, M. und UNGER,	H. J.: Die Schwefelkieslagerstätte Bernstein (Burgenland, Österreich), – Archiv für Lager– stättenforschung in den Ostalpen, 9. Band, Leoben 1969
HUBER, S. und P.:	Zur Mineralogie des Raumes um Wiener Neu- stadt, – Jahresbericht des BG f. M. u. WkBRG f. M. Wr. N., Wr. Neustadt 1974
HUBER, S. und P.:	Über Funde von Vivianit und Pseudomalachit aus dem Burgenland und aus Niederösterreich, – Mitt. der Österr. Min. Ges., Nr. 125, Wien 1976
KÜMEL, F.:	Vulkanismus und Tektonik der Landseer Bucht im Burgenland, – Jb. GBA, Wien 1936
KURZWEIL, H.:	Der "Edelserpentin" von Bernstein im mittleren Burgenland, – Notring-Jahrbuch 1966, Beitrag 32, Wien 1966
LEHNERT - THIEL, K.:	Ein Beitrag zur Paragenese und Generationen- abfolge in der Antimonlagerstätte von Schlaining/ Burgenland, – Archiv für Lagerstättenforschung in den Ostalpen, 5. Band, Leoben 1967
PISO, E.:	Zusammensetzung und Genese der Basalte des Pauliberges und von Stoob – Oberpullendorf (Burgenland), – Tschermaks Miner. u. Petrogr. Mitt. 14, Wien 1970
SCHROLL, E., TAUBER, A. F.	, WIEDEN, P.: Nördliches und mittleres Burgen- land (Exkursion A/II), – Fortschr. Miner. 42/1, Stuttgart 1965
SIGMUND, A.:	Die Minerale Niederästerreichs, – Wien und Leipzig 1937
ZIRKL, E. J.:	Die Hohlraumausfüllungen im Basalt des Pauli- berges, Burgenland – Wiss. Arbeiten aus dem Burgenland, Heft 31, Eisenstadt 1964

## Kurzauszug des Vortrages TSUMEB UND SEINE MINERALIEN von

# HEINZ WENIGER

Die Lagerstätte Tsumeb in Südwestafrika zählt zu den berühmtesten Minerallagerstätten der Erde.

Tsumeb, eine Stadt von ca. 17.000 Einwohnern (etwa 7000 Weiße, 10.000 Farbige) liegt am Nordrand des Otaviberglandes, im Norden Südwestafrikas. Im Otavibergland existierten in den ersten Jahrzehnten unseres Jahrhunderts eine Vielzahl von Bergbauen – vorherrschend auf Kupfer, Blei, Zin, Vanadium; als Beispiel sei die heute noch bekannte Mine Guchab erwähnt. In jüngster Zeit sind nur noch ganz wenige Minen in Betrieb, u. a. Tsumeb als bedeutendste Lagerstätte Südwestafrikas. Das Erzvorkommen von Tsumeb kennt man seit der Mitte des vergangenen Jahrhunderts; 1892/93 existierten bereits vier Schurfschächte, 1905 begann der planmäßige Abbau, in dessen Gefolge heute eine Teufe von ca. 1500 Metern erreicht ist.

Tsumeb – ein Wort aus der Ovambosprache – bedeutet "der grüne Hügel"; man bezeichnete damit den stark oxidierten Ausbiß der Lagerstätte, aus dem bereits die Ovambos beträchtliche Mengen von gediegenem Kupfer, das sie zu Schmuckzwecken verwendeten, gewannen.

Nach H. SCHNEIDERHÖHN ist Tsumeb eine intrusive hydrothermale Verdrängungslagerstätte mit vorherrschend Blei – Zink – Kupfer, sowie geringen Gehalten an Vanadium, Germanium, Cadmium, Gallium und Silber. Die Nebengesteine der Lagerstätte gehören zu den mächtigen spät-präkambrischen Damara – Otavi – Sedimenten, die im Bereich der Lagerstätte im wesentlichen dolomitischer Natur sind. Der Erzkärper hat die Form eines flachgedrückten unregelmäßigen Schlauches mit langem Durchmesser von 120 – 200 Metern und stark wechselnder Stärke. Dieser Erzschlauch fällt bis in eine Teufe von ca. 500 Metern konkordant mit dem Nebengestein ein; dies hat am Beginn der lagerstättenkundlichen Erforschung Tsumebs bei einigen Forschern Anlaß zur Ansicht gegeben, Tsumeb sei ein sedimentär entstandenes Erzvorkommen. Die neueren Aufschlüsse aber zeigten, daß in etwa 600 Metern Tiefe ein Umbiegen des Erzkärpers erfolgt, der ab dieser Teufe die Dolomite des Nebengesteins vällig diskordant durchsetzt. Wie die jüngsten Aufschlüsse und Bohrungen zeigen, wird diese Richtung auch gegen die Tiefe zu beibehalten.

In den oberen Teufen ist das Innere des Erzschlauches von einem Gestein ausgefüllt, das als "Pseudoaplit" bezeichnet wird, und dessen Genese noch nicht vällig geklärt ist. Mon findet sowohl für eine magmatische als auch für eine sedimentäre Entstehung Hinweise. Eine lagerstättenkundliche Besonderheit Tsumebs ist das Vorhandensein von zwei Oxidationszonen. Die erste Oxidationszone reichte von der Oberfläche bis in eine Tiefe von etwa 280 Metern und war gekennzeichnet durch das überaus häufige Auftreten hervorragend ausgebildeter Kristalle verschiedener Oxidationsmineralien von Kupfer, Blei, Zink, Vanadium usw. In einer Tiefe von ca. 800 Metern stieß man auf eine zweite Oxidationszone, die ihre Entstehung einer stratigrafisch vorgezeichneten Ruschelzone verdankt, die sich von Übertage dem Einfallen des Nebengesteins folgend in die Tiefe zieht und die im Zusammenhang mit der starken Verkarstung der Dolomite die Zirkulation oxidierender Lösungen ermöglichte und so zwischen 800 und etwa 1000 Metern Tiefe die Entstehung einer zweiten Oxidationszone ermöglichte. Auch dieser Bereich war durch das reichliche Auftreten hervorragend ausgebildeter Oxidationsmineralien gekennzeichnet.

Den Mineralinhalt der Lagerstätte kann man drei genetischen Bereichen zuordnen:

- 1. Sulfidische Erzminerale, sowohl ascendent als descendent entstanden.
- 2. Primäre Nichterzminerale.
- 3. Sekundäre Mineralien der ersten und zweiten Oxidationszone.

Die sulfidischen Erze sind nicht alle gleich alt: Wir unterscheiden mindestens fünf Altersphasen, von denen die dritte Phase mit vorherrschend Bleiglanz die ergiebigste war.

Aus Tsumeb wurden bis jetzt etwa 150 Mineralarten beschrieben, davon fast 40 neue Arten! Durch die modernen Untersuchungsmethoden erfährt diese Liste ständige Erweiterung.

Der Mineralinhalt der Tsumeber Lagerstätte umfaßt folgende, hier mineralsystematisch geordnete Mineralien (neue, aus Tsumeb erstmals beschriebene Mineralarten sind durch (+) gekennzeichnet):

#### Elemente

ged. Kupfer, ged. Silber, Grafit, Schwefel.

#### Sulfide

Kupferglanz, Digenit, Djurleit (+), Bornit, Umangit, Argentit, Stromeyerit, Zinkblende, Voltzin, Metazinnabarit, Kupferkies, Gallit (+), Luzonit, Briartit (+), Renierit (+), Mawsonit, Germanit (+), Sulvanit, Tennantit, Wurtzit, Greenockit, Enargit, Cubanit, Millerit, Bleiglanz, Zinnober, Covellin, Idait, Linneit, Nickel-Carrolit, Pyrit, Glaukodot, Molybdänit, Tungstenit, Seligmannit, Betechtinit, Gratonit, Patronit, Realgar; dazu eine Reihe noch nicht vollständig untersuchter Substanzen mit den Arbeitsnamen "Mineral Lu", "Maigrün", "Carnevallit", "Mineral S" (alle +).

#### Halogenide

Atacamit, Fluorit.

## Oxide

Cuprit, Tenorit (die von BIEHL 1919 beschriebenen Mineralien Massicot und Mennige dürften Fehlbestimmungen sein), Claudetit (+), Hämatit, Quarz, Rutil, Plattnerit, Pyrolusit, Coronadit, Psilomelan, Vanadiumocker, Goethit, Lepidokrokit, Chalkophanit, Söhngeit (+), Stottit (+), Zink-Stottit (+), Mangan-Stottit (+), Brunogeierit (+), Schneiderhöhnit (+), dazu noch nicht vollständig untersuchte Substanzen mit den Arbeitsbezeichnungen "C", "D", "E".

## Arsenite

Reinerit (+), Ludlockit (+).

## Carbonate

Zinkspat, Siderit, Otavit (+), Calcit, Plumbocalcit, Dolomit, Aragonit, Tarnowitzit, Witherit, Cerussit, Azurit, Malachit, Rosasit, Zinkrosasit, Hydrozinkit, Aurichalcit, Phosgenit, Dundasit.

## Sulfate

Baryt, Anglesit, (Itoit stellte sich nach neuesten Untersuchungen als Fehlbestimmung heraus), Brochantit, Linarit, Plumbojarosit (+), Beaverit, Hidalgoit, Beudandit, Caledonit, Leadhillit, Chalkanthit, Gips, Langit, Posnjakit, Devillin, Schaurteit (+), Fleischerit (+).

## Molybdate

Wulfenit, möglicherweise Chillagit.

## Arsenate, Vanadate, Phosphate

Stranskiit (+), Schultenit (+), Adamin, Olivenit, Cornwallit fraglich, Klinoklas, Austinit, Duftit (+), Konichalcit, Descloizit, Mottramit, Carminit, Bayldonit, Tsumebit (+), Arsentsumebit (+), Pyromorphit, Mimetesit, Vanadinit, Skorodit, Köttigit, Chudobait (+), Chenevixit (unsicher), Pharmakosiderit, Lavendulan, Zinklavendulan (+), Tsumcorit (+), Arsenbrackebuschit (+), Mineral Gamma (+).

## Silikate

Willemit, Thaumasit, Hemimorphit, Melanotekit, Dioptas, Plancheit, Alamosit, Chrysokoll, Kegelit (+).

Diese Liste umfaßt alle, bis Ende 1976 aus Tsumeb bekannt gewordenen Mineralarten.

Die mineralogische Bedeutung der Lagerstätte Tsumeb liegt einerseits darin, daß bis jetzt fast 40 neue Mineralarten von dort bekannt wurden, andererseits darin, daß eine große Anzahl der in Tsumeb auftretenden Mineralien hervorragend schön ausgebildet ist. Dazu traten die Tsumeber Mineralien im Lauf der Abbaugeschichte so reichlich auf, daß man ausgesucht gute Stücke in nahezu allen Sammlungen der Welt antrifft. Zu den schönsten und bestausgebildetsten Mineralien aus Tsumeb zählen: Tennantit und Enargit in großen Kristallen, hervorragende Cuprite, Smithonit (Zinkspat) in mehreren Farbspielarten, Tarnowitzit in großen Kristallen, Calcit, prachtvolle Cerussite, Azurit in großen und makellosen Kristallen, Malachit, Wulfenit, Mimetesit (bis daumengroße gelbdurchsichtige Kristalle), Willemit, hervorragende Dioptase. Auch von den Seltenheiten treten viele in hervorragender Ausbildung auf; als Beispiel seien cm-große Kristalle von Stottit erwähntl

Ob Tsumeb auch in Zukunft als Lieferant hervorragender Mineralien bestehen bleibt, ist fraglich: einerseits ist man am unteren Ende der zweiten Oxidationszone angelangt und hat damit wieder die relativ mineralarme Zone der Primärerze erreicht, andererseits hat die Minenleitung in Tsumeb ein generelles Mineralsammelverbot verfügt. Dazu kommt noch eine gewisse politische (und damit wirtschaftlich) unsichere Zukunft des Landes. Wenn Tsumeb damit – mineralogisch gesehen – zur Geschichte wird, bleibt dennoch die Tatsache bestehen, daß die Tsumeber Lagerstätte einer der faszinierendsten Mineralfundorte der Erde ist.

Schrifttumshinweise (chronologisch)

H. SCHNEIDERHÖHN:	Mineralische Bodenschätze im südlichen Afrika. – NEM-Verlag Berlin 1931, 111 Sei- ten.
H. STRUNZ und Ch. TENNYSON:	Schaurteit, ein neues Germanium-Mineral von Tsumeb/SW-Afrika und seine Paragenese. – Festschrift Dr. Werner T. Schaurte, 1967, 33 – 47.
W. BARTELKE:	Die Erzlagerstätte von Tsumeb/Südwest– afrika und ihre Mineralien. – DER AUF– SCHLUSS, Jg. 27, 1976, 393 – 439.

(In den beiden letztzitierten Arbeiten jeweils ausführliche Literaturangaben I)

#### DIE MINERALGRUPPE DER ARSENITE (As(III)-O-Verbindungen)

#### (mit einem Beitrag zur Kristallchemie)

von

#### F. PERTLIK (Wien)

#### Einleitung

Das Element Arsen tritt in der Natur trotz eines mittleren Gehaltes der Lithosphäre von nur 1,5 bis 2 g/t in einer Vielzahl von Mineralen auf. Eine grobe Unterteilung der natürlich vorkommenden Arsen-Verbindungen ergibt folgende Gruppen (mit einigen zugehörigen Mineralen):

a)	) gediegen	Arsen
----	------------	-------

b) Arsenide und	FeAs <sub>2</sub>	Lällingit
Sulfarsenide:	- FeAsS	Arsenki <b>es</b>
c) Arsensulfide:	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Auripigment
	As <sub>4</sub> S <sub>4</sub>	Realgar
d) Arsensulfo <b>sal</b> ze:	Ag <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	Proustit
e) Arsenite:	CuAs204	Trippkeit
	$Z_{n_3}(A_sO_3)_2$	Reinerit
f) Arsenate:	Cu <sub>2</sub> (AsO <sub>4</sub> ) (OH)	Olivenit
	$Co_3^{(AsO_4)}$ . $BH_2^{O}$	Erythrin

Das Vorkommen von Arseniten ist im wesentlichen auf drei Lagerstätten beschränkt, und zwar das Binnatal in der Schweiz, das Bergslagen-Bergbaugebiet in Schweden und die Tsumeb-Mine in Südwestafrika. Von allen diesen Vorkommen kann angenommen werden, daß sich die Arsenite im Anschluß an Metamorphosevorgänge hydrothermal gebildet haben. Spezielle Zusammenfassungen über Mineralogie, Petrologie und Geologie dieser Vorkommen finden sich bei MOORE (1970b) über Bergslagen und bei GRAESER (1977) über das Binnatal. Über die Tsumeb-Mine wird in einem Sonderband der Zeitschrift MINERALOGICAL RECORD (1977) von verschiedenen Autoren eine detaillierte Beschreibung gegeben.

Als primàre Minerale, aus denen sich hydrothermal die Arsenite gebildet haben, treten in diesen Paragenesen sowohl verschiedenste Arsenide als auch Arsensulfide und Arsensulfosalze auf. In Tab. 1 sind die bis heute in der Natur gefundenen Arsenite angeführt, sowie das Vorkommen und die Stellung in einem kristallchemischen System.

Zur Synthese von Arseniten ist zu bemerken, daß unter hydrothermalen Bedingungen im Temperaturbereich von 100 bis 250 °C, Dampfdruck der Komponenten, Trippkeit (PERTLIK, 1977a) und Reinerit in Kristallen bis zu 1 mm Kantenlänge gebildet werden. Diese Versuche wurden so durchgeführt, daß eine wässrige Aufschlämmung von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Arsenolith) mit dem jeweiligen Oxid des Übergangselementes etwa zwei Tage in einer Reaktionsbombe erhitzt wurde. Somit kann die Feldbeobachtung, daß sich Arsenite vorwiegend hydrothermal gebildet haben, durch diese Laborversuche gut belegt werden.

## Kristallchemie der Arsenite

Die Unterscheidung zwischen Arsenaten (As(V)-O-Verbindungen) und Arseniten (As(III)-O-Verbindungen) ist primär anhand einer chemischen Analyse möglich und geht somit auch aus der Kristallstruktur dieser Verbindungen hervor.

Da anzunehmen ist, daß in Arsenaten die fünf Außenelektronen der N-Schale hybridisiert sind, können diese Elektronen an gleichwertigen Bindungen anteilig werden, und es wird die Ausbildung regelmäßiger Koordinationspolyeder bevorzugt. Das fünfwertige Arsen (= Arsenate) Bildet  $[AsO_4]$ -Tetraeder (mittlerer As-O-Abstand 1,70 Å), oder in einigen Fällen auch  $[AsO_6]$ -Oktaeder (mittlerer As-O-Abstand 1,81 Å). Beispiele für Verbindungen mit Arsen in [6]-Koordination sind: As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (JANSEN, 1977) und BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub> (BLUM et al., 1977).

Im Gegensatz dazu sind in Arseniten von den fünf Außenelektronen des Arsens nur drei an Bindungen anteilig, während zwei Elektronen ("einsames Elektronenpaar") primär an Bindungen nicht beteiligt sind. Auf Grund dieses Elektronenpaares bilden sich in Arsen (III)-Sauerstoffverbindungen stets einseitige Koordinationspolyeder der Form (AsO3)<sup>3-</sup> aus. Diese Polyeder können als trigonale Pyramide beschrieben werden, mit dem Arsenatom an der Spitze und drei Sauerstoffatomen als Basis. Der Aufenthaltsort des "einsamen Elektronenpaares" ist an jener Seite des Arsenatoms am wahrscheinlichsten, die der Basis der Pyramide, gebildet aus den drei Sauerstoffatomen, gegenüberliegt. Der mittlere As-O-Abstand in diesen [AsO3]-Pyramiden beträgt 1,79 Å, der mittlere O-As-O-Winkel %6°, so daß sich O-O-Abstände in der Basis von 2,66 Å ergeben.

Die Untersuchungen an Kristallstrukturen von Arseniten zeigen, daß [AsO3]-Pyramiden die Tendenz aufweisen, über gemeinsame Sauerstoff, d. h. über As-O-As-Bindungen (As-O-Abstand jeweils 1,79 Å) Verknüpfungen zu Bauelementen wie Ringen, Ketten und Schichten einzugehen. Die bekannten Strukturen von Arseniten lassen sich somit, ähnlich wie z. B. die Silikate, zusammenfassen.

a) Inselarsenite

In diesen Verbindungen geht jeder Sauerstoff einer [AsO3]-Pyramide, neben Bindungen zu anderen Atomen, nur eine As-O-Bindung (As-O $\sim$ 1,79 Å) ein.

Als Beispiel seien die Strukturen der Minerale Asbecasit (CANNILLO et al., 1969), Cafarsit (EDENHARTER und NOWACKI, 1975), Finnemanit (GABRIEL-SON, 1955), Reinerit (WEBER, 1968), Synadelphit (MOORE, 1970a) und Trigonit (PERTLIK, 1977b) angeführt.

b) Gruppenarsenite

Bei VerknUpfung von zwei [AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden Über jeweils nur ein gemeinsames Sauerstoffatom entstehen Gruppen der Form [As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>4-</sup>. Das Auftreten solcher Gruppen ist bei Arseniten bis heute durch keine Kristallstruktur belegt, ist jedoch bei Seleniten, [Se<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> (MEUNIER et al., 1976) und auch bei Telluriten, [Te<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]<sup>2-</sup> bestimmt worden (PERTLIK und GIEREN, 1977).

c) Kettenarsenite

Bei gleichzeitiger Bindung von zwei Sauerstoffatomen einer [AsO3]-Pyramide an zwei Arsenatome erhält man als Bauprinzip entweder Ketten oder Ringe der Form (AsO<sub>2</sub>)<sub>x</sub>. In diese Gruppe ist das Mineral Trippkeit zu stellen, mit Ketten von [AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden (ZEMANN, 1951; PERTLIK, 1975a).

d) Ringarsenite

Die Verknüpfung von [AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden über zwei Sauerstoffatome unter Bildung eines  $(AsO_2)_x$ -Ringes setzt geometrisch bei einer reinen Eckenverknüpfung mindestens drei dieser Pyramiden voraus. Eine Verbindung, in der dieser kleinstmögliche  $(AsO_2)_3$ -Ring als Bauprinzip auftritt, stellt das Farbpigment "Schweinfurter Grün", Cu<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>COO dar (PERTLIK, 1976). Weiters zu dieser Gruppe von Arseniten ist das Mineral Stenhuggarit (CODA et al., 1977) zu rechnen, in dem vier [AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden zu einem  $(AsO_2)_4$ -Ring verknüpft sind. In beiden Strukturen sind diese Ringe mehr oder weniger gewellt.

e) Schichtarsenite

Sind alle drei Sauerstoffe einer  $[AsO_3]$ -Pyramide an zwei Arsenatome gebunden, ergeben sich als Bauelemente Ringe, die weiters zu Schichten verknüpft sind. In allen bekannten Strukturen, in denen  $[AsO_3]$ -Pyramiden zu Schichten verknüpft sind, findet sich das gleiche Bauprinzip. Je sechs Pyramiden sind zu einem Ring und diese Ringe – ähnlich einem Bienenwabenmuster – weiters zu Schichten verknüpft. Solche Schichten, allerdings stark gewellt, sind in den Strukturen der monoklinen Formen von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Claudetit I (PERTLIK, 1977c) und Claudedit II (PERTLIK, 1975b) bestimmt worden.

f) Gerüstarsenite und Molekülstrukturen

Die grundsätzlich mögliche Verknüpfung von  $[AsO_3]$ -Pyramiden über alle drei Sauerstoffatome zu einem Gerüst ist bis heute nicht gefunden worden. In der kubischen Modifikation von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Arsenolith, tritt hingegen eine Molekülstruktur auf. Jeweils vier  $[AsO_3]$ -Gruppen sind über Sauerstoffe zu Molekülen der Form As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> verknüpft (ALMIN und WESTGREN, 1942). In Abb. 1 sind vier Arten der Verknüpfungen von [AsO<sub>3</sub>]-Pyramiden abgebildet. Die Verbindung Claudetit II, eine monokline Modifikation von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ist nur synthetisch bekannt.

Im Prinzip treten die gleichen Verknüpfungsarten von [AsO3]-Pyramiden, die hier vorwiegend für Minerale angeführt wurden, auch bei synthetischen, nicht natürlich vorkommenden Arseniten auf. Weitere mögliche Verknüpfungen zu Bändern, zu Ringen, bestehend aus mehr als vier Pyramiden, sowie zu Gerüsten sind bis heute in keiner Kristallstruktur belegt worden.

Anschrift des Verfassers:

Dr. Franz Pertlik, Institut für Mineralogie und Kristallographie der Universität Wien, Dr. Karl Lueger – Ring 1, 1010 Wien, Österreich.

Literatur

- ALMIN, K. E. and A. WESTGREN, 1942: The lattice parameters of the cubic As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ark. Kemi, Min. Geol. 15B, 1 – 7.
- BLUM, D., A. DURIF et J. C. GUITEL, 1977: Un Arséniate Acide de Baryum BaH<sub>6</sub>As<sub>4</sub>O<sub>14</sub>. Un Nouveau Type d'Anion Cyclique: As<sub>4</sub>O<sub>14</sub>. Acta Cryst. B 33, 3222 – 3224.
- CANNILLO, E., G. GIUSEPPETTI and C. TADINI, 1969: The crystal structure of asbecasite. Atti Accad. Nazi Lincei, R. C., Cl. Sci. fis. mat. nat. 46, 457 – 467.
- CODA, A., A. DEL NEGRO, C. SABELLI and V. TAZZOLI, 1977: The crystal structure of stenhuggarite. Acta Cryst. B 33, 1807 – 1811.
- EDENHARTER, A., W. NOWACKI und M. WEIBEL, 1977: Zur Struktur und Zusammensetzung von Cafarsit. Cafarsit ein As(III)-Oxid, kein Arsenat. Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 57, 1 – 16.
- GABRIELSON, O., 1955: The crystal structure of finnemanite Pb<sub>5</sub>Cl(AsO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Arkiv f. Min. Geol. 2, 1 - 8.
- GRAESER, S., 1977: Famous mineral localities: Lengenbach, Switzerland. Min. Record 8, 275 - 281.

JANSEN, M., 1977: Crystal structure of As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fourth european crystallographic meeting. Collected abstracts B, 543 - 544. MEUNIER, G., C. SVENSON et A. CARPY, 1976: Cristallochimie du Sélénium (+IV). III. Strukture Cristalline de CuSe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Acta Cryst. B 32, 2664 - 2667. MINERALOGICAL RECORD: TSUMEB! 1977. The mineralogical record inc., Bowie, Maryland: USA. MOORE, P. B., 1970a: Crystal chemistry of the basic manganese arsenates: IV. Mixed arsenic valences in the crystal structure of synadelphite. Amer. Min. 55, 2023 - 2037. MOORE, P. B., 1970b: Mineralogy & chemistry of Langban-type deposits in Bergslagen, Sweden. Min. Record 1, 154 -172. PERTLIK, F., 1976: Die Kristallstruktur von Cu<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>COO. Z. Krist. 145, 35 - 45. PERTLIK, F. und A. GIEREN, 1977: Verfeinerung der Kristallstruktur von Mackayit, Fe(OH) [Te2O5]. N. Jb. Miner. Mh. Jg. 1977, 145 - 154. PERTLIK, F., 1977a: Zur Synthese von Kristallen von CuAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Trippkeit) und Cu<sub>2</sub>As<sub>3</sub>O<sub>6</sub>CH<sub>3</sub>COO (Eine Kompanente des Farbpigments "Schweinfurter Grün"). Z. anorg. allg. Chem. 435 (im Druck). PERTLIK, F., 1977b: The crystal structure of trigonite, PbaMn(AsO3)2(AsO2OH). Tschermaks Min. Petr. Mitt. (im Druck). PERTLIK, F., 1977 c: Verfeinerung der Kristallstruktur des Minerals Claudetit, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ("Claudetit I"). Monatsh. f. Chemie (im Druck). PERTLIK, F., 1975a: Verfeinerung der Kristallstruktur von synthetischem Trippkeit, CuAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 22, 211 - 217. PERTLIK, F., 1975b: Die Kristallstruktur der monoklinen Form von As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Claudetit II). Monatsh. f. Chemie 106, 755 - 762. WEBER, K., 1968: Die Kristallstruktur des Reinerits Zn<sub>3</sub> [AsO<sub>3</sub>]<sub>2</sub>. Habilitationsschrift der TU Berlin v. 21. Nav. 1967.

ZEMANN, J., 1951: Formel und Kristallstruktur des Trippkeits. Tschermaks Min. Petr. Mitt. 2, 417 - 423.

- Abb. 1: Verknüpfungsarten von [AsO3]-Pyramiden über gemeinsame Sauerstoffe in den Strukturen von:
  - a) CuAs<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Trippkeit), b) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Claudetit 11), c) CaFeSbAs<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Stenhuggarit),
  - d) As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Arsenolith).







## Tabelle 1: Die bekannten Vertreter der Mineralgruppe der Arsenite

Minerale mit bekannter Kristallstruktur:

Name	Formel		Kristallsystem (–klas Raumgruppe	se)	
Arsenolith	As2O3	m 3 m	O <mark>7</mark> - Fd3m h	a	5
Asbecasit	<sup>Ca</sup> 3 <sup>(Ti, Sn)Be</sup> 2 <sup>Si</sup> 2 <sup>As</sup> 6 <sup>O</sup> 20	32/m	D <sup>4</sup> - P3c1	Ь	1
Cafarsit	<sup>Ca</sup> <sub>6</sub> Fe <sup>2+</sup> Ti <sub>3</sub> Mn <sup>2+</sup> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> .4-5H <sub>2</sub> O	m 3	T <mark>2</mark> - Pn3	Ь	۱
Claudetit (I)	As2O3	2/m	⊂5 - 21 P2 ر√n	a	4
Finnemanit	Pb <sub>5</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cl	? 6	$C_{6}^{6} - P_{63}^{6}$	с	1
Reinerit	Zn <sub>3</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	mmm	D <sup>9</sup> - Pban 2h	d	1
Stenhuggarit	CaFeSbAs207	4/m	C <sup>6</sup> - ۱4 <sub>1</sub> /a	с	3
Synadelphit	Mn <sub>9</sub> <sup>2+</sup> (OH) <sub>9</sub> (AsO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (AsO <sub>3</sub> )	mmm	D <sup>16</sup> - Pnma	с	1
Trigonit	Pb3Mn <sup>2+</sup> (AsO3)2(AsO2OH)	m	$C_s^2 - P_n$	с	1
Trippkeit	<sup>CuAs</sup> 2 <sup>O</sup> 4	4/mmm	D <sup>13</sup> - P4mbc	e	2

Name	Formel	Kristallsystem (–klass Raumgru <b>ppe</b>	se)
Armangit	$Mn_{3}^{2+}(AsO_{3})_{2}$	? hexagonal	с
Dixenit	Mn <sub>6</sub> <sup>2+</sup> (OH) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (AsO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	? trigonal-rhomboedrisch	с
Hematolit	$Mn_{4}^{2+}Al(OH)_2(AsO_4)(AsO_3)_2$	? trigonal-rhomboedrisch	с
K <b>ari</b> bibit	? Fe <sup>3+</sup> As <sub>4</sub> O <sub>9</sub> .×H <sub>2</sub> O	? orthorhombisch	Ь
Leiteit	( <u>Z</u> n, Fe) As <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2/m C <sup>5</sup> <sub>2h</sub> - P2 <sub>1</sub> /a	Ь
Magnussonit	(Mn, Mg, Cu) <sub>5</sub> (OH, Cl)(AsO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	tetragonal und/oder kubisch	с
Schneid <b>e</b> rhöhnit	? 8FeO.5As2O3	triklin	Ь

Anhang: Minerale, in denen vermutlich nur ein Teil des Arsens in dreiwertiger Form vorliegt:

Ekdemit	<sup>Pb</sup> 3 <sup>AsO</sup> < 4 <sup>CI</sup> < 2	? tetraganal	c
Heliophyllit	<sup>₽Ь</sup> 3 <sup>₳ѕО</sup> ∢4 <sup>CI</sup> ∢2	? orthorhombisch	c
Ludlockit	? (Fe, Pb)As20	triklin	d

Systematik auf Grund der Verknüpfung der [AsO<sub>2</sub>]-Pyramiden Über gemeinsame Säuerstoffecken

Vorkommen bzw. Fundort

- 1. Inselarsenit
- 2. Kettenarsenit
- 3. Ringarsenit
- 4. Schichtarsenit
- 5. Molekülarsenit

- a) Entstehung bei Grubenbränden
- b) Binnatal (Schweiz)
- c) Bergslagen, Värmland (Schweden)
- d) Tsumeb-area (SW-Afrika)
- e) Copiapo (Chile)

## THEORIE DER QUANTITATIVEN KORREKTURVERFAHREN FÜR ELEKTRONENSTRAHLMIKROSONDENMESSDATEN

von

## H. H. WEINKE

(Wien)

#### Einleitung

Die Elektronenstrahlmikroanalyse – zunächst in der analytischen Chemie zur Lösung von Aufgaben auf metallkundlichem Gebiet konzipiert – wurde nach der Weiterentwicklung der Probenpräparationsmethoden ebenfalls zur Bewältigung von Problemen der keramischen Werkstoffkunde, der Mineralogie, Petrologie sowie Geochemie, aber auch der Biologie und Medizin, herangezogen.

Unter Elektronenstrahlmikroanalyse versteht man die Auswertung der bei der Wechselwirkung eines hochenergetischen, gebündelten Elektronenstrahls mit der als Antikathode dienenden Untersuchungsprobe entstehenden Signale. Von den auftretenden Phänomenen ist für die qualitative und quantitative Analyse im Mikrometerbereich besonders die charakteristische Röntgenstrahlung von tragender Bedeutung, da die Wellenlängen und Intensitäten direkte Schlüsse auf die Art und Konzentration eines Elements in der Oberflächenschicht des zu untersuchenden Materials ermöglichen.

Die quantitative Auswertung der gemessenen Impulsraten ist umso einfacher, je ähnlicher Standard und Probe in ihrer Zusammensetzung übereinstimmen. Im Idealfall nahezu gleicher Zusammensetzung ist das gemessene Intensitätsverhältnis dem gesuchten Konzentrationsverhältnis gleichzusetzen. In der Praxis wird es jedoch häufiger vorkommen, daß Standards geeigneter Zusammensetzung und guter Homogenität nicht zur Verfügung stehen. In diesen Fällen werden komplizierte und umfangreiche Korrekturverfahren notwendig.

Bedingt durch die vielseitige Anwendbarkeit der Elektronenstrahlmikroanalyse wurde seit der Entwicklung dieses analytisch-chemischen Verfahrens an den Methoden der Korrekturen zur Erzielung quantitativer Analysen gearbeitet, so daß verläßliche Rechenverfahren zur Verfügung stehen.

#### Theoretische Grundlagen

Die Aufgabe der durchzuführenden Korrekturverfahren liegt in der Bestimmung der wahren Gewichtskonzentration C;, ausgehend von der gemessenen und registrierten Impulsrate Igem, über die aus der Oberfläche austretende und die primär in der Untersuchungsprobe erzeugte Intensität der charakteristischen Röntgenstrahlung eines Elements i.

Meist wird die Berechnung mit einer angenommenen Gewichtskonzentration begonnen und Über mehrere Iterationsschritte die geforderte Gewichtskonzentration erhalten. Als Anfangswert C<sup>1</sup><sub>i</sub> wird im allgemeinen das Verhöltnis der gemessenen Impulsraten zwischen Probe und Standard, multipliziert mit der Standardkonzentration, eingesetzt.

$$C'_i = \frac{I_i}{I_i} C_i$$

I. ... Impulsrate des Elements i der Probe

1, ... Impulsrate des Elements i im Standard

Korrekturen an den gemessenen Intensitätswerten

An den von der Zähleinheit registrierten Impulswerten sind vier Korrekturen vorzunehmen, ehe sie in einer für die Berechnung geeigneten Form vorliegen.

1. Auflösungszeit (dead time)

Die Auflösungszeit der Meßanordnung und der Elektronik ergibt einen Unterschied zwischen wahrer Zöhlrate der einfallenden Röntgenstrahlen und der gemessenen Zöhlrate. Der Einfluß der Auflösungszeit ist den Impulsraten direkt proportional und kann nur bei sehr kleinen Werten vernachlössigt werden. Die Beziehung wird ausgedrückt durch:

$$I_i = \frac{I_i^o}{I - I_i^o \tau}$$

l<sub>i</sub> ... wahre Impulsrate des Elements i l<sup>o</sup><sub>i</sub> ... gemessene Impulsrate dieses Elements τ ... Auflösungszeit des Systems

Diese Korrektur ist auf jede gemessene Impulsrate anzuwenden.

2. Drift

Mit Drift bezeichnet man die langsame, zeitliche Änderung der Röntgenstrahlintensität durch die Instabilität des elektronischen Systems. Gewähnlich ist diese Änderung bei gut funktionierenden Geräten sehr klein und meist unter einem Prozent. Es richtet sich nach den Genauigkeitsanforderungen an die Analyse, ob eine Driftkorrektur durchzuführen ist oder nicht. Im allgemeinen genügt es anzunehmen, daß die Drift zeitlich linear verläuft. Die zur Berechnung erforderlichen Zahlenwerte sind durch zweimalige Messung des Standards vor und nach der Messung der Probe oder durch Digitalisieren des Strahlstroms zu erhalten.

## 3. Hintergrund

Wird Materie von Elektronen getroffen, so entsteht neben der charakteristischen Röntgenstrahlung des zu messenden Elements auch ein kontinuierliches Röntgenspektrum. Dieses trägt zusammen mit der kosmischen Strahlung und dem Rauschen der Zählelektronik mit etwa 100 bis 500 Impulsen pro Minute zur gemessenen Impulsrate bei. Dieser sogenannte Hintergrund ist bei Punktmessungen für jedes Element durch eine der folgenden Methoden zu bestimmen:

Durch Messung der Impulsrate auf einem Hintergrundstandard. Ein solcher ist schwierig herzustellen, wenn sehr viele Elemente in einer Probe zu analysieren sind. Ein idealer Hintergrundstandard wäre eine Verbindung, die alle Elemente der Probe außer dem gerade gemessenen enthält und die gleiche mittlere Ordnungszahl wie die Probe besitzt.

Deshalb wird der Hintergrund in den meisten Fällen durch Einstellung des Spektrometers auf Peakanfang und Peakende beiderseits des Braggschen Winkels der charakteristischen Röntgenstrahlung bestimmt.

Die registrierte Impulsrate wird von der Zählrate – sowohl von der Probe als auch vom Standard – abgezogen.

## 4. Wellenlängenverschiebung

Für charakteristische Röntgenlinien mit  $\lambda > 4$  Å tritt eine meßbare Verschiebung in der Position, Intensität und Form des Röntgenpeaks bei Änderung des Oxidationszustandes und des Bindungstyps des betreffenden Elements auf, da die Elektronenschalen, die für die Erzeugung der Röntgenstrahlen verantwortlich sind, nicht genügend nach außen abgeschirmt werden. Für alle praktischen Anwendungen kann die Wellenlängenverschiebung bei der K<sub>a</sub>-Linie ab Z > 18 und für die L<sub>a</sub>-Linie ab Z > 47 vernachlössigt werden. Für die Korrektur der Wellenlängenverschiebung gibt es derzeit noch keine theoretischen Grundlagen. Es muß bei jeder Messung auf das Peakmaximum eingestellt werden.

## Errechnung der Konzentrationen

Castaing (1) wies als erster nach, daß in einer mit der Elektronenstrahlmikrosonde analysierten Probe das Verhältnis K; der Impulsraten der charakteristischen Röntgenlinie eines Elements, gemessen auf der Probe und dem Standard, in erster Näherung direkt proportional der Gewichtskonzentration ist.

$$K_{i} = \frac{I_{i}}{I_{i}^{*}}$$
$$K_{i} = \frac{C_{i}}{C_{i}^{*}}$$

C, ... zu bestimmende Konzentration des Elements i in der Probe

Wenn bei der Analyse Reinelementstandards (C  $_{i}^{\star}$  = 1) zur Verwendung kommen, dann ist

Hier können Abweichungen von dem einfachen Gesetz der Proportionalität sehr bedeutend werden. Daher wird die Korrektur in der quantitativen Elektronenstrahl-Mikroanalyse zunächst wie folgt angesetzt:

$$K_{i} = \frac{C_{i} \cdot f_{i}}{C_{i} \cdot f_{i}}$$

f<sub>i</sub> ... Korrekturfaktor für das Element i in der Probe f.\* ... Korrekturfaktor für i im Standard

Die Korrekturfaktoren stehen auf der rechten Seite der Gleichung, da sie selbst wiederum eine Funktion von C<sub>i</sub> beziehungsweise C<sub>i</sub><sup>\*</sup> sowie der Konzentrationen aller anderen vorhandenen Elemente sind.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Methoden, eine Korrektur der Rohimpulsraten zu erreichen, einerseits durch theoretische Berechnungen, die die in der Probe ablaufenden physikalischen Vorgänge beschreiben und berücksichtigen, anderseits durch empirische Verfahren, die eine praktische Anpassung der Rohdaten an die quantitative Zusammensetzung gestatten.

#### A) Verfahren der ZAF-Korrektur

Castaing (1) folgend wird zur vollständigen Korrektur  $f_i$  in nachstehende Einzelfaktoren aufgespalten:

Die Absorptionskorrektur berücksichtigt die Absorption der primär entstandenen charakteristischen Röntgenstrahlen im Antikathodenmaterial.

Die Fluoreszenzkorrektur berücksichtigt die zusätzliche Intensität, welche durch die charakteristische Röntgenstrahlung anderer Elemente, sofern deren Wellenlänge kleiner als die Absorptionskante des zu messenden Elements ist, durch Fluoreszenzanregung erzeugt wird und aus der Probenoberfläche austritt. Maximale Anregung für Ka-Strahlung tritt dann auf, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

- für Atomnummern unter 22, wenn benachbarte Elemente auftreten,
- für Atomnummern zwischen 23 und 35, wenn die Differenz zwischen diesen gleich zwei ist.

Die Korrektur für die Fluoreszenzanregung durch das Röntgenstrahlenkontinuum berechnet den Einfluß der Anregung der gemessenen Röntgenlinie durch das bei der Abbremsung der primären Elektronen erzeugte Röntgenbremsspektrum.

Die Atomnummernkorrektur berücksichtigt den Einfluß der Zusammensetzung (mittlere Atomnummer) im Hinblick auf Elektronenrückstreuung und Eindringtiefe. Auf sie kann vor allem dann nicht verzichtet werden, wenn in der zu untersuchenden Verbindung Elemente sehr unterschiedlicher Ordnungszahl enthalten sind.

Das gemessene Intensitätsverhältnis ist nach Anwendung obiger Korrekturen durch folgende Gleichung gegeben:

$$K_{i} = \frac{C_{i} \cdot f_{i} \cdot f_{i}}{C_{i}^{*} \cdot f_{i} \cdot f_{i}^{*} \cdot f_{i}^{*} \cdot f_{i}^{*} \cdot f_{i}^{*}}_{a,i} \frac{f_{i}}{f_{i}^{*}}$$

Die derzeit gebräuchlichen Korrekturverfahren, welche die Abweichung von der einfachen Proportionalität und Konzentration rechnerisch eliminieren, sind im folgenden kurz beschrieben.

## 1. Absorptionskorrektur

Die charakteristische Röntgenstrahlung wird nicht nur an der Oberfläche, sondern in einem Volumen, dessen Größe von der Eindringtiefe abhängt, erzeugt. Daher muß sie einen bestimmten Weg in der Targetmasse zurücklegen und unterliegt dabei der Absorption. Deren Korrekturfaktor für die analysierte Probe und die Standards ist durch die Absorptionsfunktion f (X) gegeben. Das Korrekturverfahren nach Philibert (2) – modifiziert von Duncumb und Shields (3) – wird allgemein als zufriedenstellend angesehen, vor allem dann, wenn die Bedingung  $0,8 \le f(X) \le 1,0$  erfüllt ist. Die Absorptionskorrektur für jedes analysierte Element in einem Target kann wie folgt berechnet werden:

$$f_{a,i} = f(x) = \frac{1+h}{(1+\frac{\chi}{\sigma})(1+h(1+\frac{\chi}{\sigma}))}$$

f .... Absorptionskorrekturfaktor für das Element i im Target h .... Funktion der Zusammensetzung:

$$h = 1,2 \frac{A_i}{Z_i^2}$$

A<sub>i</sub> ... Atomgewicht des Elements i Z<sub>i</sub> ... Ordnungszahl des Elements i

Für ein zusammengesetztes Target wird die Größe h entsprechend der Gleichung

$$h = \sum_{i=1}^{n} a_{i} \cdot h_{i}$$

berechnet, wobei  $a_i$  die Atomkonzentration der Komponente i ist. X Absorptionsparameter des Targets:

$$\chi = \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \frac{1}{\sin \Theta}$$

 $\frac{\mu}{\rho}$  Massenabsorptionskoeffizient für die Schwächung der gemessenen Strahlung im Targetmaterial. Dieser Massenabsorptionskoeffizient errechnet sich aus der Summe der Koeffizienten aller anwesenden Elemente unter Berücksichtigung ihres Gewichtsanteiles.

$$\frac{\mu}{\rho} = \sum_{i=1}^{n} c_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

Die Berechnung der Massenabsorptionskoeffizienten eines Elements i erfolgt in den meisten Fällen nach Heinrich (4):

$$\left(\frac{\mu}{p}\right)_{i} = C \lambda^{N}$$

or Lenardsche Konstante

$$\mathbf{\sigma} = \frac{4,5.10^5}{E_{0,i}^{1,65} - E_{x,i}^{1,65}}$$

E<sub>o,i</sub> ... Beschleunigungsspannung bei der Messung des Elements i (in kV) E<sub>x,i</sub> ... kritische Anregungsspannung des Elements i (in kV)

Die Absorptionskorrektur muß für jedes Element gesondert berechnet werden. Jedoch wurde darauf hingewiesen, daß bei der Analyse von leichten Elementen (Z < 11) mit Abweichungen zu rechnen ist und die Korrekturformel dafür modifiziert werden sollte.

#### 2. Fluoreszenzkorrektur

Bei sekundärer Fluoreszenzanregung wird ein Bruchteil der gemessenen Intensität zusätzlich in der Probe hervorgerufen, und zwar dann, wenn ein oder mehrere Elemente zugegen sind, deren charakteristische Röntgenlinien energiereicher sind als die Absorptionskante des zu messenden Elements. Ebenso ist stets ein Teil des kontinuierlichen Spektrums (Bremsstrahlung) energiereicher. Die Fluoreszenzkorrektur infolge charakteristischer Röntgenstrahlung und infolge des Röntgenkontinuums ist gegeben:

$$f_{f,i} = 1 + \sum_{i=1}^{n} \delta_{i,i} + \varphi_{i}$$

i ... durch Fluoreszenz angeregtes Element

- j ... Element, dessen charakteristische Strahlung das Element i zur Fluoreszenz anregt
- f<sub>f</sub>, i ... Fluoreszenzkorrekturfaktor des Elements i im Target
- ;; ... Zuwachs durch charakteristische Fluoreszenzanregung des Elements i durch das Element j
- φ; ... Zuwachs durch Fluoreszenzanregung des Elements i durch das Kontinuum

#### a) Korrektur für charakteristische Fluoreszenz

Die Fluoreszenzkorrektur, von Castaing (1) entwickelt und durch Wittry (5) und Reed (6) modifiziert, scheint derzeit für quantitative Analysen die beste zu sein und ist heute allgemein akzeptiert. Die auch zur Anwendung auf L-Linien abgeänderte Version von Castaings Korrekturformeln für die K-K-Fluoreszenz wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$\widetilde{\delta}_{i} = \frac{I_{f,i}}{I_{o,i}} = 0.5 \cdot P_{k,l} \cdot C_{i} \cdot \overline{r}_{l} \omega_{i} \frac{A_{i}}{A_{i}} \cdot \frac{\left(\frac{\mu}{p}\right)_{i}^{i}}{\left(\frac{\mu}{p}\right)_{i}^{i}} \cdot \left[\frac{\left(U_{i}-1\right)}{\left(U_{i}-1\right)}\right]^{1,67} \cdot \left[\frac{\ln(1+X)}{X} + \frac{\ln(1+Y)}{Y}\right]$$

- f, i ... Intensität der geschwächten (austretenden) Sekundärstrahlung des Elements i
- I o, i Intensität der geschwächten (austretenden) primären Strahlung des Elements i
- P<sub>k</sub>, I ... berücksichtigt, ob K-K-, K-L-, L-K- oder L-L-Fluoreszenz vorliegt. Diese Konstante hat für K-K- und L-L-Anregung den Wert 1. Erregt die K-Strahlung des Elements j die L<sub>111</sub>-Elektronen von i, so ist P<sub>k-1</sub> = 0,24 und

wenn die L-Strahlung von j ein K-Elektron von i beeinflußt, gilt  $P_{k,1} = 4,2$ 

... Konzentration des anregenden Elements j

ci ī ... berücksichtigt das Verhältnis der Massenabsorptionskoeffizienten von i beiderseits der Kanten. Wird ein K-Elektron angeregt, so ist:

$$\bar{r}_i = \frac{r_K - I}{r_K}$$

wobei r<sub>K</sub> das Absorptionssprungverhältnis an der K-Kante des Elements i ist.

ω. ... Fluoreszenzausbeute für die anregende Strahlung

$$U_{i} = \frac{E_{o,i}}{E_{x,i}}$$

U: ... analoges Verhältnis für das Element j:

$$U_{i} = \frac{E_{o,i}}{E_{x,i}}$$

Massenabsorptionskoeffizienten. Der untere Index kenn-. . . zeichnet das Element, dessen Strahlung absorbiert wird (hier von j), der obere das absorbierende Target. Der Index ij soll die zusammengesetzte Probe, i oder j allein die jeweiligen reinen Elemente symbolisieren.

X, Y ... Absorptionsparameter:

$$X = \frac{\frac{(\frac{\mu}{p})_{j}^{ii}}{(\frac{\mu}{p})_{i}^{ii}}}{\frac{(\frac{\mu}{p})_{i}^{ii}}{\frac{1}{\sin \Theta}}}$$
$$Y = \frac{\sigma}{\frac{(\frac{\mu}{p})_{j}^{ii}}{\frac{1}{p}}}$$

g ... Lenardsche Konstante

Eine Berechnung der Fluoreszenz durch M-Linien kann im allgemeinen infolge der geringfügigen Intensitätsänderung vernachlässigt werden. Außerdem ist diese Korrektur sehr schwierig zu ermitteln.

#### b) Korrektur für kontinuierliche Fluoreszenz

Da die Energie der primären Elektronen allgemein wesentlich größer ist als die kritische Anregungsenergie für eine bestimmte Röntgenlinie, ist in jedem Fall ein Teil des kontinuierlichen Röntgenspektrums (Bremsstrahlung) energiereicher als die betreffende charakteristische Linie; es kommt also zu einer Fluoreszenzanregung durch das kontinuierliche Röntgenspektrum. Der Intensitätszuwachs durch diese zusätzliche Fluoreszenz wird meist wegen der Geringfügigkeit der Korrektur vernachlässigt. Eine vereinfachte Formel, beruhend auf Untersuchungen von Henoc (7) wurde von Springer (8) in der Literatur beschrieben:

$$\varphi_{i} = f \cdot A_{i} \cdot \overline{Z} \cdot E_{x,i} \cdot \overline{r_{i}} \cdot \frac{\left(\frac{\mu}{p}\right)_{k}^{i}}{\left(\frac{\mu}{p}\right)_{k}^{i}} h(g, U_{o})$$

- f ... Konstante; für die angeregte K<sub>a</sub>-Strahlung hat f den Wert 4,34 10<sup>6</sup> und für La-Strahlung ist f = 3,13 10<sup>6</sup>
  - ... mittlere Ordnungszahl des Targets. Für eine zusammengesetzte Probe gilt:

$$\overline{Z} = \sum_{i=1}^{n} a_i \cdot Z_i$$

- (<sup>L</sup>/<sub>P</sub>)<sub>k</sub> ... Massenabsorptionskoeffizient an der kurzwelligen Seite der K- bzw. L<sub>1</sub>-Absorptionskante des Elements oder des Targets
- h(g, U<sub>o</sub>) ... Absorptionsparameter. Er berücksichtigt die Absorption der zusätzlich erzeugten charakteristischen Strahlung im Target.

Der Fluoreszenzanteil wird zu der charakteristischen Fluoreszenz addiert. Selbst für K- und L-Strahlung ist die kontinuierliche Fluoreszenzkorrektur meist gering und wäre nur bei großen Unterschieden in der mittleren Ordnungszahl von Probe und Standard zu berücksichtigen. Wird eine M-Linie gemessen, dann kann diese Korrektur vernachlässigt werden.

3. Atomnummernkorrektur

Ī

Besteht zwischen Probe und Standard eine Differenz der mittleren Ordnungszahlen, so verbleibt jeweils ein anderer Bruchteil der primär eintretenden Elektronen zur Anregung der Röntgenstrahlung, da sowohl die Eindringtiefe als auch die Rückstreuung Funktionen der mittleren Ordnungszahlen sind. Aus diesem Grunde ergibt die für Absorption sowie Fluoreszenz korrigierte Impulsrate immer noch nicht die wahre Konzentration des zu analysierenden Elements. Die Atomnummernkorrektur wird durch das Verhältnis von Rückstreu- und Abbremskraft ausgedrückt und berücksichtigt damit nach einem Ansatz von Duncumb und Reed (9)

- den Verlust an Elektronenanregung durch Rückstreuung, gegeben durch den Rückstreufaktor R aller Elemente in einem Target und
- den Energieverlust der Elektronen durch Wechselwirkung mit der Matrix ohne Röntgenanregung, gegeben durch den Abbremsfaktor 5 des Targets.

Damit berechnet sich der Atomnummernkorrekturfaktor  $f_z$  für eine bestimmte Probe:

$$f_z = \frac{R}{S}$$

Für zusammengesetzte Targets berechnet sich R nach der Vorschrift

$$R = \sum_{i=1}^{n} c_i \cdot R_i$$

- c. ... Gewichtskonzentration der Komponente i
- R. ... Ruckstreukoeffizient der Komponente i. Basierend auf Arbeiten von Bishop (10) wurden die einzelnen Rückstreukoeffizienten von Duncumb und Reed (9) als Funktion der Ordnungszahl Z und der Überspannung U; tabelliert. Aus diesen Werten wird für jede Ordnungszahl und Überspannung der aktuelle R-Wert linear interpoliert.

Das Korrekturverfahren nach Duncumb und Reed (9) ist leicht verständlich und einfach auszuführen. Unsicherheiten liegen in der Genauigkeit der erhältlichen R-Werte und in der Gültigkeit der Bethe-Gleichung (11) für den Abbremsfaktor S<sub>i</sub> der Komponente i:

$$S_{i} = \frac{Z_{i}}{A_{i}} \cdot \ln (1,166 \cdot 10^{3} \cdot \frac{E_{m}}{J_{i}})$$

E<sub>m</sub> ... Funktion der Beschleunigungs- und der kritischen Anregungsenergie von i (in keV)

$$E_{m} = \frac{E_{o,i} + E_{x,i}}{2}$$

J. ... mittleres Ionisationspotential des Elements i (in eV)

Zur Errechnung von  ${\sf J}_i$  werden nachfolgend zwei Alternativen besprochen. Im all-gemeinen wird die Näherungsformel

$$J_{i} = 11, 5. Z_{i}$$

29

verwendet. Nach Duncumb, Shields und Da Casa (12) ergab sich aus den Analysenresultaten von 40 Legierungen genau bekannter Zusammensetzung eine Kurve, die durch folgende Formel beschrieben werden konnte:

$$J_{i} = Z_{i} \cdot \left[ 14,0 \cdot (1 - e^{-0,1 \cdot Z_{i}}) + \frac{75,5}{Z_{i}^{Z_{i}}i/7,5} - \frac{Z_{i}}{100 + Z_{i}} \right]$$

Der Abbremsfaktor für eine zusammengesetzte Probe S wird berechnet nach:

$$\overline{S} = \sum_{i=1}^{n} c_i S_i$$

Auf diese Weise ist die Atomnummernkorrektur sowohl für die unbekannte Probe als auch für Standards zu berechnen. Es sei darauf hingewiesen, daß der Korrekturfaktor für alle Elemente eines Targets konstant ist.

#### B) Empirische Korrekturverfahren

Im Gegensatz zur ZAF-Korrektur versuchen die empirischen Methoden mit Hilfe von experimentell gefundenen Korrekturfaktoren, die bei der Berechnung von binären Phasen erhalten wurden, eine quantitative Auswertung von Mehrkomponentenmaterialien zu ermöglichen. Diese vereinfachten Verfahren werden vor allem von jenen Elektronenstrahlmikrosondenbenützern verwendet, die einerseits den rechnerischen Aufwand und die theoretischen Grundlagen der umfangreichen und komplexen ZAF-Korrektur scheuen und anderseits die Berechnungen mit kleinen Digitalrechnern on-line durchführen wollen. Einen erheblichen Nachteil stellt die begrenzte Anwendbarkeit der Korrekturfaktoren selbst dar, da diese sowohl bei Geräten mit unterschiedlichem Abnahmewinkel als auch bei geänderten Beschleunigungsspannungen verschieden sind.

#### 1. Ziebold-Ogilvie-Korrekturverfahren (13)

Durch Berechnungen an empirischen Eichkurven von binären Legierungen haben Ziebold und Ogilvie (13) ein einfaches Näherungsverfahren erstellt, das die Korrektur in diesen Systemen auf einen einzigen Parameter zurückführt und dadurch die Auswertung wesentlich vereinfacht; jedoch ist diese Methode nur mit geringer Genauigkeit auf Mehrkomponentenstoffe anzuwenden.

$$\frac{(1 - K_{i})}{K_{i}} = \alpha_{ij} \frac{(1 - C_{i})}{C_{i}}$$

$$\frac{C_{i}}{K_{i}} = \alpha_{ij} + (1 - \alpha_{ij})C_{i}$$

 $\alpha_{ii}$   $\cdots$  empirischer Korrekturfaktor des Elements i in der binären Phase mit j

Die Berechnung der Konzentration verläuft ebenfalls iterativ.

2. Bence-Albee-Korrekturverfahren (14)

Dieses Verfahren wurde für Mehrkomponenten-Mineralsysteme erstellt, in denen angenommen werden kann, daß die Elemente als Oxide vorliegen. Die Korrekturfaktoren selbst wurden mit Hilfe der ZAF-Korrektur errechnet. Diese Methode wird vor allem bei petrologischen und geologischen Problemstellungen herangezogen, da sie sehr einfach angewendet werden kann, vor allem, wenn eng verwandte Standards vorliegen.

3. Delta-Korrekturverfahren (15)

Mit dieser Methode wird versucht, die empirischen Verfahren zu verbessern, indem

- der lineare Ausdruck in der Ziebold-Ogilvie-Korrektur durch eine quadratische Gleichung ersetzt wird und
- diese durch einen verhältnismäßig einfachen Ausdruck dargestellt wird, der nur geringen Rechenaufwand benötigt.

$$\frac{C_{i}}{K_{i}} = C_{i} + \alpha_{ii} (1 - C_{i}) + \sqrt{i_{i}} C_{i} (1 - C_{i})$$

 ${\bf j}_{ij} \ \cdots \$ empirischer Korrekturfaktor des Elements i in Phase ij

Der wesentliche Unterschied des Delta-Korrekturverfahrens zu den Ubrigen empirischen Methoden ist die Anwesenheit eines quadratischen Terms in der Berechnung, wodurch die Genauigkeit einer quantitativen Auswertung wesentlich gesteigert werden kann.

## Summary

For the conversion of measured X-ray intensity ratios of an electron probe micro analyzer into chemical composition a great number of correction factors will be used. Mathematical expressions for dead time, drift, background and wavelength shift will be described. The wanted concentration can be calculated with the physical established ZAF-correction method – with the factors for absorption, characteristic and continous fluorescence and atomic number – or with one of the empirical methods.

## Zusammenfassung

Für die quantitative Auswertung der gemessenen Impulsraten ist in der Elektronenstrahlmikroanalyse eine Vielzahl von Korrekturschritten erforderlich; diese werden besprochen und kurz erläutert. Die registrierten Intensitäten werden auf Auflösungszeit, Drift, Hintergrund und Wellenlängenverschiebung korrigiert. Die Umwandlung in Konzentrationen kann entweder nach dem physikalisch fundierten ZAF-Verfahren – mit der Korrektur auf Absorption, charakteristische und kontinuierliche Fluoreszenz und Atomnummer – oder nach einem der empirischen Korrekturverfahren erfolgen.

Literatur

1.	CASTAING, R. (1952):	Application des Sondes Electroniques à une Methode d'Analyse Ponctuelle Chimique et Cristallographique. – Off. Nat. d'Etudes et de Rech. Aeronaut. 55, 27.
2.	PHILIBERT, J. (1962):	A Methode for Calculating the Absorption Correction in Electron Probe Microanalysis. – Proc. 3. Intern. Symp. X–Ray Optics and Micro- analysis, Stanford.
3.	DUNCUMB, P. and P. F. St	HELDS (1966): Effect of Critical Excitation Potential on the Absorption Correction in X-Ray Microanalysis The Electron Microprobe. John Wiley and Sons, New York - London - Sydney, S. 284.
4.	HEINRICH, K. F. J. (1966):	X-Ray Absorption Uncertainty. – The Electron Microprobe. John Wiley and Sons, New York – London – Sydney, S. 296.
5.	WITTRY, D. B. (1962):	Fluorescence by Characteristic Radiation in Electron Probe Microanalysis Univ. South Calif. Rep. 84, 204.
6.	REED, S. J. B. (1965):	Characteristic Fluorescence Correction in Electron Probe Microanalysis. – Brit. Journ. of Appl. Phys. 16, 913.
7.	HENOC, M. J. (1%2):	Contribution à la microanalyse par sonde electronique. – Centre Nat. d'Etudes des Telecommun. 665.
8.	SPRINGER, G. (1967):	The Correction for "Continuous Fluorescence" in Electronprobe Microanalysis. – N. Jb. Miner. Abh. 106, 241.
9.	DUNCUMB, P. and S. J. B.	REED (1968): The Calculation of Stopping Power and Backscatter Efficiency in Quantitative Electron Microanalysis. – N. B. S. Special Publ. 298.

10. BISHOP, H. E. (1966):	Electron Scattering and X-Ray Production. –
	Thesis, Univ. of Cambridge.

 LIVINGSTONE, M. S. and H. A. BETHE (1937): Nuclear Physics C: Nuclear Dynamics, Experimental. - Rev. Mod. Phys. 9, 263.

 DUNCUMB, P., P. K. SHIELDS and C. DE CASA (1968): Accuracy of Atomic Number and Absorption Correction in Electron Probe Microanalysis. - Proc. 5. Intern. Congr. on X-Ray Optics and Microanalysis, Tübingen.

 ZIEBOLD, T. O. and R. E. OGILVIE (1964): An Empirical Method for Electron Microanalysis. – Analyt. Chem. 36, 322 – 327.

 BENCE, A. E. and A. L. ALBEE (1968): Empirical correction factors for the electron microanalysis of silicates and oxides. – Journ. Geol. 76, 382 – 403.

 HIRATA, K. and T. OKUMURA (1976): Delta Correction, a New Simple Correction Method for EPMA Quantitative Analysis. – Proc. 11th Symp. Appl. Spectr. Tokyo.

Gefördert aus Mitteln des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung und des Verbandes der wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs

Impressum:

Eigentümer, Herausgeber und Verleger: Österreichische Mineralogische Gesellschaft Verantwortlicher Redakteur: Prof. Dr. Heinz G. Scharbert, beide Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Wien, Dr. Karl Lueger-Ring 1, A –1010 Wien Offsetdruck: Verband der wissenschaftlichen Gesellschaften Österreichs, Lindeng. 37, A–1070 Wien Printed in Austria