

Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien

am Beispiel von Hochofenschlacken und Flugaschen

Dissertationsschrift zur Erlangung des Doktorgrades

an der Naturwissenschaftlichen Fakultät III
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von Dipl.-Geol. Torsten Westphal

begutachtet von Prof. Dr. H. Pöllmann, Halle & Prof. Dr. Th. Bier, Freiberg

verteidigt am 09. 01. 2007

urn:nbn:de:gbv:3-000011215

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=nbn%3Ade%3Agbv%3A3-000011215>]

meinem Vater

Danksagung

Ich danke all jenen, die auf irgendeiner Art zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Stellvertretend möchte mich namentlich bedanken bei:

Edelio Bermejo

Thomas & Angelika Füllmann

Michel Gimenez

Jens & Karin Meusel

Prof. Herbert Pöllmann

Günter Walenta

Markus & Grit Wolfgramm

Inhaltsverzeichnis

	Zusammenfassung	7
1.	Einleitung	9
2.	Grundlagen	14
2.1	Röntgendiffraktometrie	14
2.2	Die Rietveldmethode	16
2.3	Bestimmung amorpher Anteile	18
2.4	Das TOPAS-Software-Paket	15
2.5	Ablauf der Untersuchungen	17
3.	Theoretische Betrachtungen	24
3.1	Ableitung des Formelapparates zur indirekten Bestimmung amorpher Anteile	24
3.2	Folgerungen zu den Grenzen der Methode	26
4.	Experimentelles	30
4.1	Geräte und Hilfsmittel	30
4.2	Röntgen-Pulverdiffraktometrie (RD)	31
4.3	Röntgenspektrometrie (WD-RFA)	34
4.4	Polarisationsmikroskopie	35
4.5	Elektronenmikroskopie (REM)	36
4.6	Kathodolumineszenzmikroskopie (KL) & ICP-OES	36
4.7	Thermische Experimente	38
5.	Referenzmaterialien	39
6.	Ergebnisse	41
6.1	Quantifizierung von Hochofenschlacken	41
6.1.1	Voruntersuchungen	41
6.1.1.1	Röntgen-Pulverdiffraktometrie	41
6.1.1.2	Kathodolumineszenz-, Polarisations- & Rasterelektronenmikroskopie	43
6.1.1.3	Chemische Analysen	45
6.1.1.4	Tests alternativer Quantifizierungsmethoden	46
6.1.1.5	Zusammenfassung der Ergebnisse der Voruntersuchungen	49
6.1.2	Quantifizierung von Modellmischungen	50
6.1.2.1	Quantifizierung binärer Mischungen	50
6.1.2.2	Quantifizierung ternärer Mischungen	55
6.1.3	Quantifizierung von Proben	62
6.1.4	Ausblick auf die "Virtual standard method"	65
6.2	Quantifizierung von Flugaschen	66

6.2.1	Voruntersuchungen	66
6.2.1.1	Qualitative Phasenanalysen	67
6.2.1.2	Chemische Analysen (RFA)	70
6.2.1.3	Zusammenfassende Betrachtungen der Voruntersuchungen	73
6.2.2	Quantifizierung von Modellmischungen	76
6.2.2.1	Quantifizierung der ersten Gruppe von Modellmischungen (6-Phasen-System)	77
6.2.2.2	Quantifizierung der zweiten Gruppe von Modellmischungen (13-Phasen-System)	80
6.2.2.3	Quantifizierung der dritten Gruppe von Modellmischungen (15-Phasen-System)	81
6.2.3	Quantifizierung von Proben	82
6.3	Zusammenfassung und Diskussion	
7.	Diskussion	86
7.1	Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen	86
7.2	Quantifizierung der Hochofenschlacken und Vergleich der Rietveldmethode mit alternativen Methoden	89
7.3	Quantifizierung von Flugaschen und Vergleich der Methode mit internem Standard und der „Virtual Standard method“	92
7.4	Ein exemplarischer Anwendungsfall	93

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Literaturverzeichnis und Referenzen der Strukturdaten

Anhang

Zusammenfassung

Es wurde die Anwendbarkeit der Rietveldmethode zur routinemäßigen quantitativen Phasenanalyse von Materialien mit amorphen Anteilen untersucht. Die Untersuchungen erfolgten auf der Basis von 52 Hochofenschlacken und 149 Flugaschen. Auf Basis der qualitativen Analysen der Proben wurden Modellmischungen für die Schlacken und Aschen angefertigt. Die Modellsysteme dienten als Referenz zur Ermittlung der Genauigkeiten.

Theoretische Betrachtungen lassen den Einsatz der Rietveldmethode zur Quantifizierung amorpher Anteile im Bereich von 20...100% amorphem Anteil sinnvoll erscheinen. Die nichtlineare Funktion zur Berechnung des amorphen Anteils führt dazu, daß mit steigendem amorphem Anteil die Ungenauigkeit bei der Bestimmung des selbigen abnimmt. Unterhalb der 20%-Marke nimmt die analytische Ungenauigkeit unakzeptabel hohe Werte an.

Die Hochofenschlacken zeigten eine geringe Variation in ihrer chemischen und mineralogischen Zusammensetzung. Die Besonderheit lag in deren hohen amorphen Anteilen von typischerweise >90%. Mit den Flugaschen wurde ein sehr komplexes Stoffsystem untersucht. Sowohl die chemische als auch die mineralogische Zusammensetzung der Proben waren sehr verschieden.

Mittels der Hochofenschlacken konnte gezeigt werden, daß auch bei hochamorphen Substanzen die Rietveldmethode sehr präzise zur quantitativen Phasenanalyse eingesetzt werden kann. Anhand der Flugaschen ließ sich die Anwendbarkeit der Methode bei komplexen Stoffsystemen nachweisen. Im (simulierten) Routineeinsatz ergaben sich analytische Ungenauigkeiten im Bereich von $\pm 1 \dots \pm 2\%$. Die Übertragung zu anderen Anwendern bzw. Laboren ließ sich schnell, einfach und ohne Genauigkeitsverlust realisieren.

1 Einleitung

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis einer Folge von Projekten, die von Lafarge Laboratoire Central de Recherche (LLCR) angeregt sowie finanziell und materiell unterstützt wurden. Ebenso stellte LLCR die untersuchten Proben zur Verfügung, um anwendungsorientierte Forschung zu gewährleisten.

Untersuchungsgegenstand waren Hochofenschlacken und Flugaschen, deren Verwendung als Sekundärrohstoffe im Sinne einer nachhaltigen Nutzung von Ressourcen ist. Zur Optimierung von technologischen Prozessen ist eine möglichst genaue Kenntnis der Eigenschaften der verwendeten Materialien nötig. Wenn also industrielle Nebenprodukte als Rohstoffe Verwendung finden sollen, müssen diese hinreichend genau analysiert werden können. Eine Analyse der chemischen Zusammensetzung ist in der Regel unproblematisch, die quantitative Analyse des Phasenbestandes ist dagegen mit herkömmlichen Methoden entweder zu langwierig, um in einen technologischen Prozeß integriert zu werden, oder besitzen nicht die erforderliche Genauigkeit.

Eine Quantifizierung des Phasenbestandes mit der Rietveldmethode (RIETVELD, 1967 & 1969) ermöglicht prinzipiell eine sehr präzise Phasenanalyse. Klassisch angewendet setzt sie eine qualitativ vollständige Kenntnis des Phasenbestandes und vollständig auskristallisierte Materialien voraus.

Da industrielle Nebenprodukte häufig einen hohen Anteil amorpher Phasen aufweisen, ist eine der Aufgabenstellung entsprechende Anpassung der Rietveldmethode nötig.

Die Rietveldmethode

Die Rietveldmethode dient der Auswertung von Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten und wurde ursprünglich als Verfahren zur Verfeinerung kristallographischer Strukturen anhand von Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten entwickelt. Das Grundprinzip dieser Strukturverfeinerung ist eine sukzessive Approximation berechneter Beugungsdiagramme an experimentell ermittelte. Die Methode ist benannt nach H. M. RIETVELD (Abb.1), der diese als erster wissenschaftlich beschrieben hat (RIETVELD, 1967 & 1969). Einen detaillierteren Einblick in die Rietveldmethode bietet YOUNG (1993). Die Möglichkeit der quantitativen Phasenanalyse ist



Abb. 1: Dr. Hugo M. Rietveld.

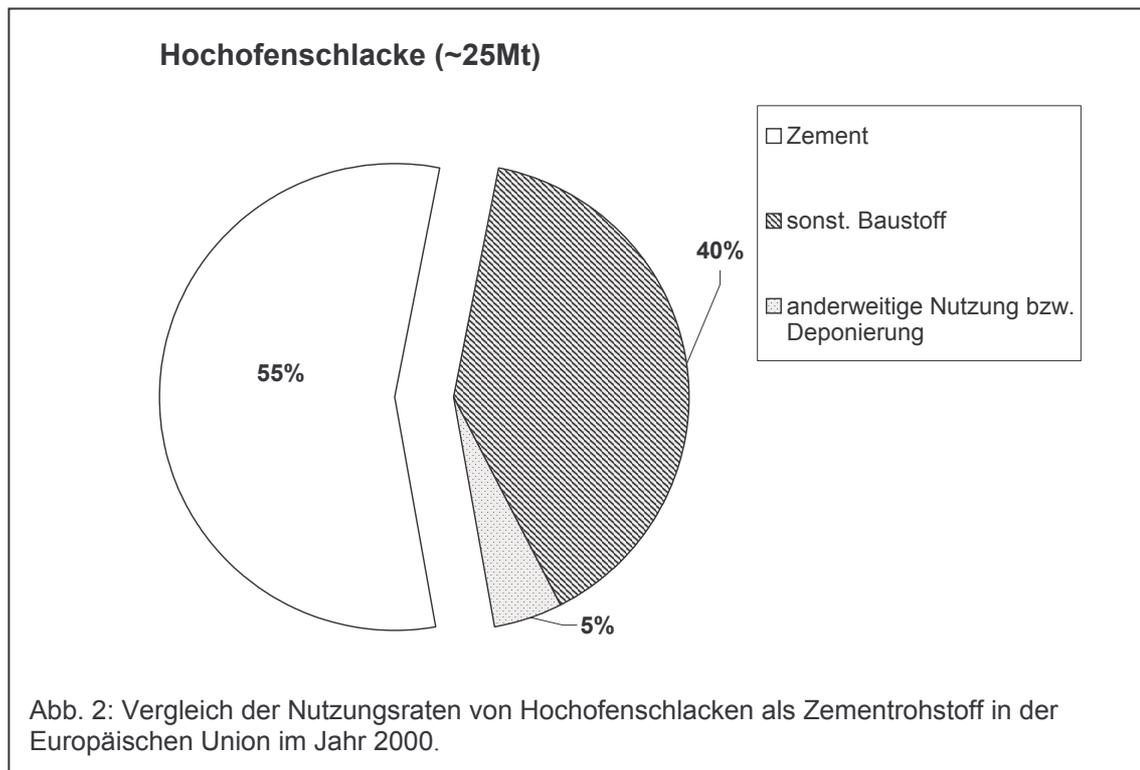
eigentlich ein Nebenergebnis dieses Verfahrens. In mathematischen Termini handelt es sich bei der Rietveldmethode um den Versuch einer eindeutigen Abbildung der Kristallstruktur einer Phase auf das Neutronen- bzw. Röntgenbeugungsdiagramm der betreffenden Phase. Jedes Beugungsdiagramm einer Phase läßt sich in einer Formel beschreiben. Bei Phasengemischen ist der Flächeninhalt der Reflexe einer Phase relativ zum Flächeninhalt aller Reflexe proportional zum Gewichtsanteil der betreffenden Phase im Gemisch. Das bedeutet, bei Kenntnis jedes Beugungsdiagramms der Einzelphasen und des Diagramms des Phasengemisches ist es möglich, die Zusammensetzung des Phasengemisches quantitativ zu bestimmen. Dabei werden die Form des Beugungsdiagrammes bestimmenden Parameter als gegeben vorausgesetzt. Während der Berechnung zur Strukturverfeinerung der Phasen eines Phasengemisches werden dann im Idealfall die berechneten Einzeldiagramme nur noch so skaliert, daß die Summe der skalierten Einzeldiagramme dem gemessenen Diagramm des Gemisches entspricht. Aus den gewichteten Skalierungsfaktoren ergeben sich die Gewichtsanteile der jeweiligen Einzelphasen. Die Gewichtung erfolgt auf Basis der Massen und Volumina der Elementarzellen der Einzelphasen.

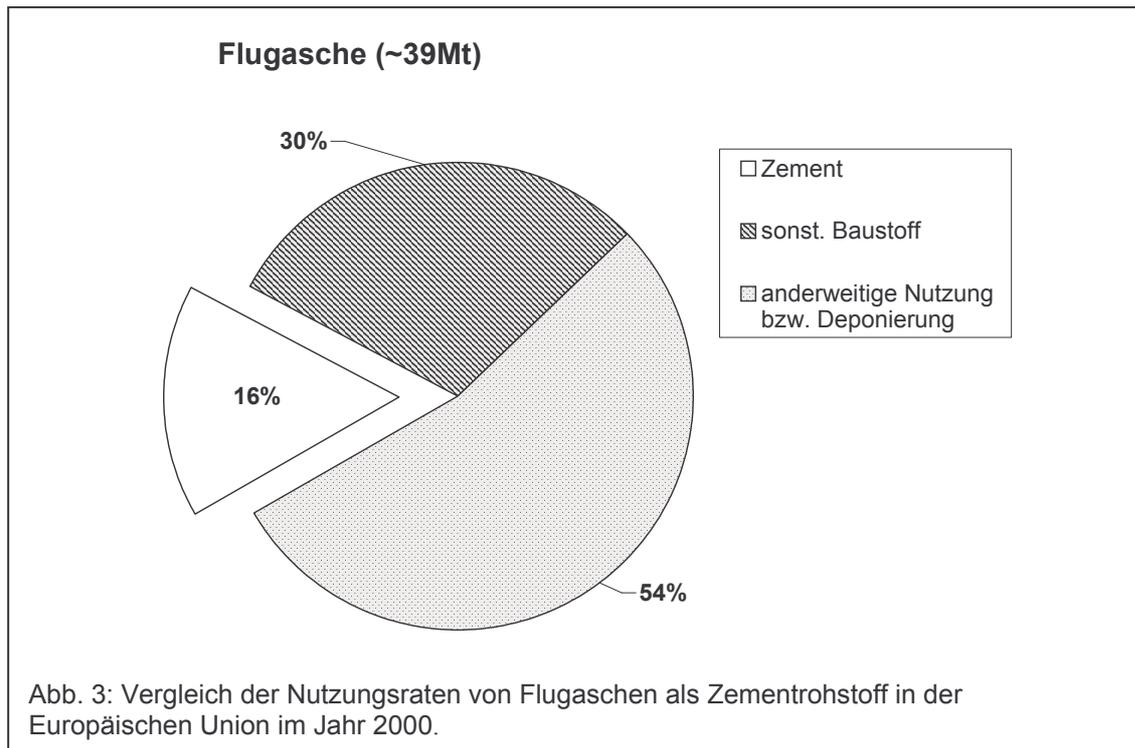
In der Rietveldmethode haben sich zwei Ansätze zur mathematischen Modellierung entwickelt. Der wahrscheinlich verbreitetste Ansatz arbeitet mit den kristallographischen Strukturparametern (Atomkoordinaten, Gitterkonstanten, etc.) zur Beschreibung der Peaklagen und empirischen Funktionen zur Beschreibung der Peakformen (sogenannte Profilfunktionen). Die Stärke dieses Ansatzes liegt in der relativ einfachen rechnerischen Behandlung, der Nachteil besteht darin, daß eine einmal gefundene Lösung nur für das verwendete experimentelle Umfeld gültig ist. Ein zweiter Ansatz (BERGMANN 1984, CHEARY & COELHO 1992, KERN & COELHO 1998) arbeitet mit den kristallographischen, experimentellen (Goniometerradius, Öffnungswinkel von Blenden, etc.) und Probenzustandsparametern (Kristallitgrößen, Strain/Microstrain, etc.). Dieser Ansatz wird auch als Fundamentalparameteransatz bezeichnet. Der Vorteil des Fundamentalparameteransatzes liegt prinzipiell in der Verwendung physikalisch determinierter Größen. Eine einmal gefundene Lösung eines Problems läßt sich auf eine andere technische Ausstattung übertragen indem einfach die experimentellen Parameter angepaßt werden. Der Nachteil dieses Ansatzes liegt insbesondere im rechnerischen Aufwand. Die Entwicklung der Computertechnik in den letzten fünf Jahren hat diesen Nachteil mittlerweile neutralisiert. Daher sollte der Fundamentalparameteransatz der bevorzugte Ansatz sein.

Untersuchte Materialien

Aschen und Schlacken im allgemeinen wie auch Hochofenschlacken und Flugaschen im speziellen machen einen bedeutenden Teil der industriellen Reststoffe aus. Sowohl

in Hinsicht begrenzten Deponieraums als auch im Sinne einer Kreislaufwirtschaft ist eine Weiterverwendung dieser Stoffe anzustreben. In großem Umfang werden Hochofenschlacken und zunehmend auch Flugaschen in der Baustoffindustrie weiterverarbeitet und stellen für diese ein bedeutendes Rohstoffpotential dar. Global betrachtet entspricht die Menge an jährlich produzierter Hochofenschlacke rund 10 % der Menge an Zement; die Menge an Flugasche entspricht rund 30 % (LAFARGE 2001). Demzufolge können theoretisch bis zu 40 % der natürlichen Rohstoffe durch Hochofenschlacken und Flugaschen substituiert werden. Obgleich Flugaschen ein wesentlich bedeutenderes Rohstoffpotential darstellen, liegt der Nutzungsgrad als Zementrohstoff noch weit unter dem der Hochofenschlacken (vgl. Abb. 2 & 3). Im Jahre 2000 wurden in der Europäischen Union 25 Mt Hochofenschlacke und 39 Mt Flugasche und rund 190 Mt Zement produziert (BRENNAN 2002, CEMBUREAU 2001, MOTZ 2002). Mehr als 50 % der Menge an Hochofenschlacke wurde als Zementrohstoff verwendet, von den Flugaschen nur 16%. In Deutschland ist dieses Mißverhältnis noch deutlicher. So wurden 2001 in Deutschland unter Verwendung von ~4,6 Mt Hochofenschlacke (Hüttensand) und ~0,3 Mt Flugasche rund 31,8 Mt Zement produziert (VDZ 2002). Es wurden also ~14,5 % natürliche Rohstoffe durch Hochofenschlacken ersetzt und ~0,9 % durch Flugaschen.





Hochofenschlacken sind Nebenprodukte der Roheisenerzeugung. Sie bestehen im wesentlichen aus Kalksilikaten und silikatischem Glas. Der Glasanteil ist für gewöhnlich größer 75 Gew.-%. Der kristalline Anteil in Hochofenschlacken besteht hauptsächlich aus Melilith (Äkermanit-Gehlenit-Mischkristallen) und Merwinit. Flugaschen sind Nebenprodukte der Kohleverbrennung. Sie sind gegenüber den Hochofenschlacken wesentlich komplexer zusammengesetzt. Prinzipiell kommen als Bestandteile unverbrannte Kohle, Sulfate, Silikate/Aluminate und Oxide in Frage. Die konkreten Phasen und die Zusammensetzung des amorphen Anteils richten sich nach der ursprünglichen Zusammensetzung der Kohle, dem Verbrennungsprozeß (insbesondere der Temperatur und dem Sauerstoffpartialdruck) und der anschließenden Rauchgasbehandlung. Der amorphe Anteil in Flugaschen liegt typischerweise zwischen 30 und 100 Gew.-%. Wesentliche kristalline Phasen in Flugaschen sind Eisenoxide (Hämatit/Magnetit), Kalziumsulfate (Anhydrit/Gips), Mullit und Quarz.

Zielstellung

Die prinzipielle Eignung der Rietveldmethode zur indirekten Bestimmung amorpher Anteile ist allgemein bekannt. Beispielsweise ist ein entsprechender Anwendungsfall im BGMN-Handbuch (TAUT & BERGMANN 1996) dokumentiert. Die vorliegende Arbeit

untersucht die Anwendbarkeit der Rietveldmethode zur quantitativen Analyse amorpher Substanzen im industriellen Umfeld.

Neben der Genauigkeit sind für industrielle Anwendungen drei weitere Voraussetzungen wesentlich: Zum ersten muß die zu verwendende Software eine hohe Laufzeitstabilität besitzen, um vollautomatisch eingesetzt werden zu können. Zum zweiten darf die Software im Routinebetrieb keine Spezialkenntnisse voraussetzen, da nicht in jedem Produktionsbetrieb wissenschaftlich geschultes Personal zur Verfügung steht. Im Idealfall sollte die Software nach der Installation keine weitere Bedienung erfordern. Zum dritten müssen die Meßergebnisse schnell vorliegen. Die Höchstdauer einer Analyse darf die Dauer eines Produktions- bzw. Überwachungszyklus nicht überschreiten.

2 Grundlagen

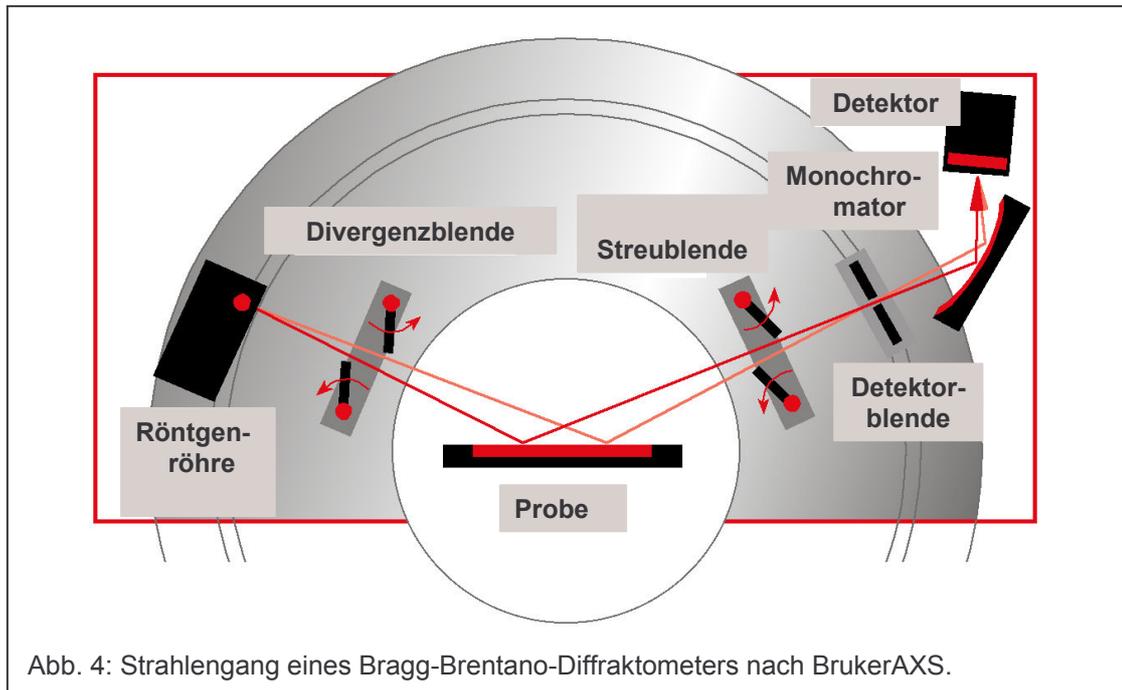
Die Arbeit beruht prinzipiell auf der Anwendung der Röntgendiffraktometrie als Form der Röntgenbeugungsanalyse. Die Röntgendiffraktometrie ist mittlerweile auch eine industrielle Standardmethode zur Analyse des Phasenbestandes von Materialien. Jüngste Entwicklungen haben die Möglichkeit eröffnet, diese Methode zur Prozeßsteuerung einzusetzen. Die Quantifizierung amorpher Anteile ist von grundlegendem Interesse für die baustoffproduzierende Industrie, die chemisch-pharmazeutische Industrie und die keramische Industrie. Dieses grundlegende Interesse erklärt sich aus dem unterschiedlichen physikalisch-chemischen Verhalten amorpher Substanzen verglichen mit kristallinen gleicher chemischer Zusammensetzung. Im folgenden sollen daher einige Aspekte der Röntgendiffraktion, der Rietveldmethode und der Quantifizierung amorpher Anteile diskutiert, die verwendete Quantifizierungs-Software vorgestellt sowie der Aufbau der Studie skizziert werden.

2.1 Röntgendiffraktometrie

Atom- und Ionenradien bewegen sich im Ångströmbereich. Eingebaut in ein Kristallgitter ergibt sich ein Netz mit einer Maschenweite von wenigen Ångström. Die Wellenlänge von Röntgenstrahlung liegt ebenfalls im Bereich von wenigen Ångström. Wenn Röntgenstrahlung auf kristalline Substanz trifft, können demnach aus dem Beugungsbild dieser Röntgenstrahlung Rückschlüsse auf den Aufbau der kristallinen Substanz gezogen werden. Diesen Zusammenhang beschreibt das Braggsche Gesetz.

Um die Struktur eines Stoffes vollständig mittels der Diffraktometrie zu analysieren, ist idealerweise eine allseitige Durchleuchtung nötig. Unter der Voraussetzung, daß ein Kristall einen räumlich regelmäßigen Aufbau besitzt, ist zur Analyse eines Einkristalls eine Durchleuchtung in nur drei sich (idealerweise orthogonal) schneidenden Ebenen ausreichend. Verwendet man an Stelle eines einzelnen Einkristalls ein Pulver aus einer hinreichenden Anzahl von Einkristallen und ist die räumliche Ausrichtung der einzelnen Körner hinreichend zufällig, genügt eine Durchleuchtung des Pulvers in einer Raumebene (üblicherweise senkrecht zur Oberfläche des tablettenförmigen Präparates). Hat das Pulver eine ebene Oberfläche, muß senkrecht zu dieser Oberfläche nur noch ein Viertelkreis analysiert werden (Aufgrund der üblichen Notation in $^{\circ}2\theta$ ergibt sich ein maximaler Winkelbereich von 180°). Diese Art der Röntgendiffraktometrie ist in Pulverdiffraktometern mit Bragg-Brentano-Geometrie (vgl. Abb. 4) gegeben. Derartige Diffraktometer sind derzeit für Standardanalysen üblich.

Da Röntgenstrahlen hauptsächlich mit der Elektronenhülle der Atome wechselwirken, ist die Intensität des Beugungssignals abhängig von der Elektronendichte und damit von der Ordnungszahl der im Kristallgitter enthaltenen



Elemente. Da diese Elemente chemisch gesehen häufig keine kovalente Bindung aufweisen, ist die Intensität außerdem vom Bindungszustand der Elemente abhängig.

Schneidet man einen Kristall in beliebigen Richtungen, so wird man in diesen Richtungen regelmäßige Anordnungen der Atome/Ionen (Netzebenen) finden. Diese Netzebenen sind parallel in gleichmäßigen, aber für jede Netzebenenschar charakteristischen verschiedenen Abständen angeordnet. Da für die Röntgendiffraktometrie die Netzebenen das Beugungsgitter bilden, ist die Intensität des Beugungssignals ebenfalls von der Dichte der Netzebenenschar abhängig.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß ein Beugungssignal drei Informationen enthalten kann: 1. Welche Elemente die jeweilige Netzebenenschar aufbauen, 2. welchen Bindungszustand sie haben und 3. in welcher Dichte (Häufigkeit) die Ebenen auftreten. Es ist demnach prinzipiell möglich, jeden Kristall eindeutig zu identifizieren. Die entsprechende praktische Möglichkeit richtet sich nach den experimentellen Rahmenbedingungen.

Da ein Kristall mehrere Netzebenenscharen enthält, werden bei der Diffraktometrie auch mehrere Signale (Peaks) auftreten. Üblicherweise werden die Peaks in Abhängigkeit vom Beugungswinkel (2θ) aufgezeichnet. Eine solche Aufzeichnung wird als Diffraktogramm bezeichnet. Wenn von der Peakform abstrahiert wird, ergibt sich das charakteristische Muster (Pattern) von Peakverteilungen und -intensitäten.

Die Intensitätsverteilung des Beugungssignals wird also als Funktion des Beugungswinkels aufgefaßt ($I=f(2\theta)$). Die Lage der Peaks (Signale) sowie deren relativen Intensitäten zueinander ergeben sich aus den kristallographischen Parametern

(Symmetrieeigenschaften, Gitterkonstanten, Atomkoordinaten und welche Elemente diese Positionen einnehmen). Dieser Zusammenhang als Strukturfaktor ausgedrückt:

Die Strukturfaktorgleichung:
$$F_{HKL} = \sum_{j=1}^N f_j e^{\left(-B_j \sin^2 \theta / \lambda^2\right)} \cdot e^{2\pi i(hx_j + ky_j + kz_j)}$$

- f_j : Atomformfaktor des j-ten Atoms,
- B_j : Temperaturfaktor des j-ten Atoms,
- N : Anzahl der Atome,
- θ : Beugungswinkel,
- λ : Wellenlänge der verwendeten Strahlung
- h,k,l Millersche Indizes,
- x,y,z Koordinaten der j-ten Position.

Die absoluten (integralen) Intensitäten sind vom Strukturfaktor, von den experimentellen Bedingungen (Röntgenstrahldichte, Blendenweiten, etc.) und vom Probenzustand (Präparationsfehler, Vorzugsorientierung, etc.) abhängig. Nach ALLMANN 1994 läßt sich die Integralintensität in vereinfachter Form wie folgt beschreiben:

$$I_{\text{int}} = S \cdot L \cdot A \cdot M \cdot P \cdot |F|^2$$

- S : Skalierungsfaktor,
- L : Lorentzpolarisationsfaktor (geräteabhängig),
- A : Absorptionsfaktor (probenabhängig),
- M : Flächenhäufigkeitsfaktor,
- P : Korrekturfaktor für bevorzugte Orientierung,
- F : Strukturfaktor

2.2 Die Rietveldmethode

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, dient die Rietveldmethode eigentlich der Strukturaufklärung einer (kristallinen) Substanz anhand von Neutronen- oder Röntgenbeugungsdaten. Dazu wird ausgehend von einem angenäherten Strukturvorschlag ein mathematisches Modell entworfen. Anschließend wird dieses Modell in einem iterativen Prozeß sukzessive modifiziert, um eine möglichst gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten zu erreichen. Die sukzessive Approximation wird nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgeführt. Die

Güte der Parameterverfeinerung kann einerseits grafisch anhand eines Differenzdiagramms und andererseits numerisch anhand von Koeffizienten (Residuen = R-Werte) beurteilt werden. Der Bragg-R- (R_{Bragg} -)Wert und der ungewichtete R-Wert basieren auf den verwendeten Strukturmodellen und sind daher ein Maß für die kristallographische Richtigkeit der Strukturmodelle. Im gewichteten (R_{wp} -)Wert ist die Fehlerquadrat-Summe direkt enthalten. Dem entsprechend ist der R_{wp} -Wert ein Maß für die Richtigkeit des verwendeten mathematischen Modells und damit für die Güte des gesamten Fits. Die genannten R-Werte sind nach YOUNG (1993) wie folgt definiert:

$$\text{Bragg-R-Wert: } R_{\text{Bragg}} = 100\% \cdot \frac{\sum_i |F(i)^{\text{obs}} - F(i)^{\text{calc}}|}{\sum_i F(i)^{\text{obs}}}$$

$$\text{ungewichteter R-Wert: } R = 100\% \cdot \sqrt{\frac{\sum_i [I(i)^{\text{obs}} - I(i)^{\text{calc}}]^2}{\sum_i [I(i)^{\text{obs}}]^2}}$$

$$\text{gewichteter R-Wert: } R_{\text{wp}} = 100\% \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w(i) \cdot [I(i)^{\text{obs}} - I(i)^{\text{calc}}]^2}{\sum_i w(i) \cdot [I(i)^{\text{obs}}]^2}}$$

Im klassischen Ansatz mit Profilformfunktionen werden die Intensitäten nach BRÜDERL (1995) wie folgt berechnet:

$$I^{\text{calc}} = \sum_n I_0(\Theta_n) \cdot \text{PSF}(\Theta_m, \Theta_n, U, V, W) \cdot \text{ASP}(\Theta_m, \Theta_n) - \sum_l b_l \Theta_m^l$$

$I_0(\Theta_n)$ Intensität des n-ten Reflexes,

$\text{PSF}(\Theta_m, \Theta_n, U, V, W)$: Profilformfunktion in Abhängigkeit vom Bragg-Winkel des Meßpunktes, vom Bragg-Winkel des Reflexes und von den Profiltbreitenparametern U, V & W,

$\text{ASP}(\Theta_m, \Theta_n)$: Korrekturfunktion für kleine Beugungswinkel,

$\sum_l b_l \Theta_m^l$: Polynom zur Modellierung des Untergrundes.

In dieser Gleichung wird deutlich, daß einzig die durch das Strukturmodell definierten I_0 als physikalisch definierte Parameter berücksichtigt werden. Die Peakformen werden mittels empirischer Funktionen rein geometrisch beschrieben. Die empirisch ermittelten Parameter sind jedoch nur für ein bestimmtes experimentelles Umfeld gültig.

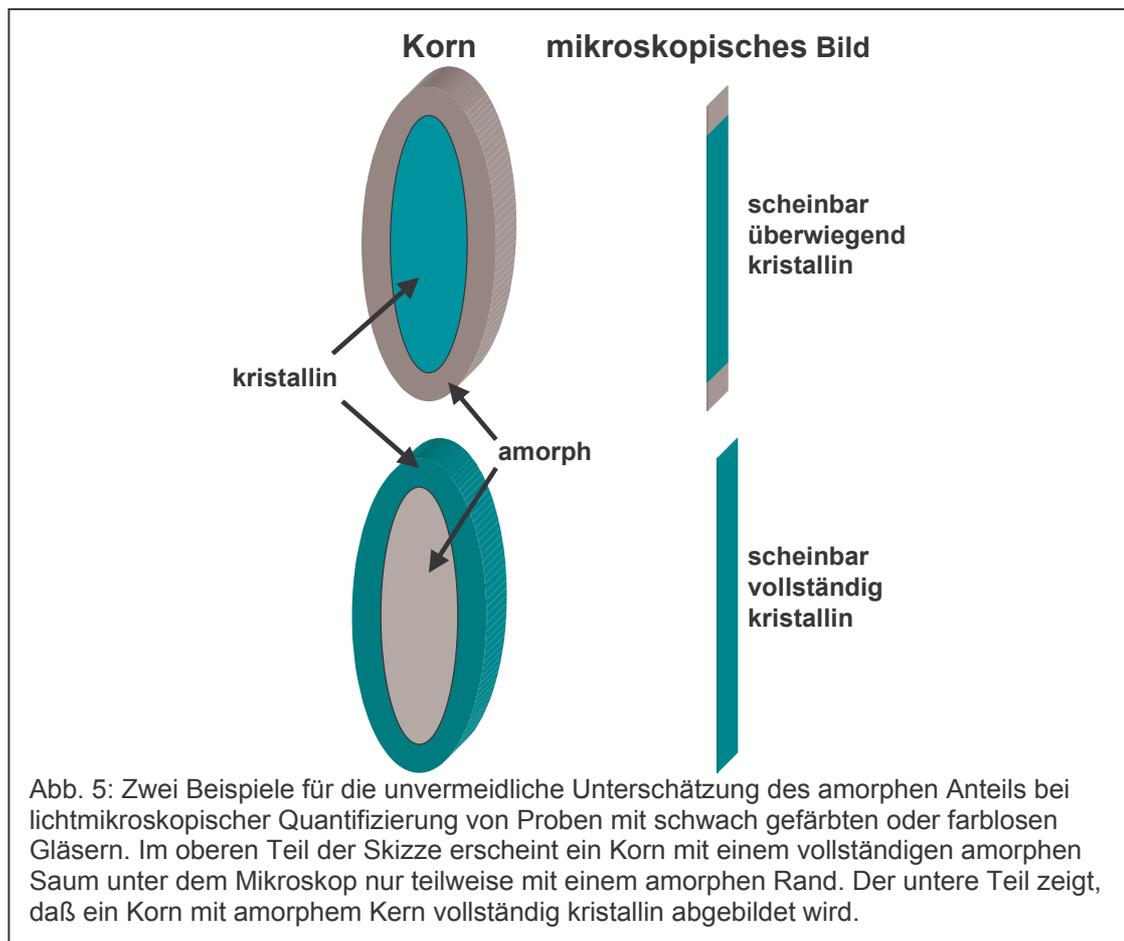
Obgleich bereits in den siebziger Jahren das Prinzip erarbeitet wurde (KLUG & ALEXANDER 1974), wird erst seit wenigen Jahren erfolgreich mit dem Fundamentalparameteransatz versucht, die Profilformfunktionen durch eine mathematisch-physikalische Beschreibung der experimentellen Parameter und verschiedener Probeneigenschaften zu ersetzen (CHEARY & COELHO 1992, KERN & COELHO 1998). Ein solches Vorgehen ermöglicht eine einfache Anpassung einer Verfeinerungsstrategie an andere Versuchsbedingungen, was insbesondere für industrielle Anwendungen von großem Interesse ist.

2.3 Bestimmung amorpher Anteile

Amorphe Substanzen besitzen definitionsgemäß kein Kristallgitter. Die Substanz befindet sich in einem anderen energetischen Zustand, als dies bei einer kristallinen Substanz gleichem Chemismus der Fall wäre. Dem entsprechend ist das chemische Verhalten (insbesondere die Reaktionsgeschwindigkeit) amorpher und kristalliner Substanzen verschieden. Für Hersteller von Materialien, bei welchen die chemische Reaktionsgeschwindigkeit ein wesentliches Qualitäts- oder Prozeßkriterium bedeutet, stellt die quantitative Bestimmung amorpher Anteile ein wichtiges Mittel zur Qualitätssicherung dar. Die Zementherstellung ist ein solches Wirtschaftsgebiet.

Bei der Zementherstellung können amorphe Materialien besonders an zwei Punkten auftreten: Zum einen können die Rohstoffe bei der Klinkerherstellung bereits amorphe Anteile enthalten. Die Kenntnis dieser kann dann zu einer optimierten Ofensteuerung und damit zu einem effizienteren Energieeinsatz benutzt werden. Des weiteren können amorphe Substanzen in Additiven bei Komposit-Zementen verwendet werden. Die Kenntnis des amorphen Anteils ist hier zur Einstellung des geforderten Abbindeverhaltens hilfreich.

Zur Bestimmung des amorphen Anteils wird klassischerweise die Lichtmikroskopie verwendet. Dabei wird eine bestimmte Kornfraktion auf einen Objektträger gegeben und anschließend mit der „point counting“-Methode bearbeitet. Die Mikroskopie hat jedoch drei große Nachteile: Erstens ist das Ergebnis zwangsläufig subjektiv, da es von Übung, Erfahrung und momentaner Verfassung des Beobachters abhängt. Zweitens kann der amorphe Anteil bei schwach gefärbten oder farblosen Gläsern unterschätzt werden, da Kristalle zumeist durch amorphe Substanzen hindurch zu beobachten sind und dadurch auch gezählt werden, dagegen verdecken Kristalle diese Gläser (Abb. 5). Drittens sind die Ergebnisse Volumenanteile. In der Regel sind jedoch Gewichtsanteile von Interesse. Es ist zwar eine Umrechnung möglich, aber nur bei bekannter Dichte. Für Kristalle sind zumindest durchschnittliche Dichten bekannt. Die Dichte der amorphen Substanzen aber müßte erst bestimmt werden.



Eine röntgenografische (nicht-Rietveld) Analyse amorpher Substanzen benutzt die Veränderung des Untergrundes gegenüber den rein kristallinen Bestandteilen. Es kann dieser veränderte Untergrund als amorphes Signal, d.h. als entarteter Peak aufgefaßt werden und dessen Höhe zur Kalibration verwendet werden. Zur Kalibration wird die Lage des amorphen "Peaks" bestimmt. Die Intensität (Höhe des "Peaks") kann dann bestimmt und wie folgt ins Verhältnis zu den entsprechenden Intensitäten der vollständig amorphisierten Probe einerseits und vollständig rekristallisierten Probe andererseits gesetzt werden:

$$c_{amorph}^0 [\%] = \frac{I_{amorph}^0 - I_{amorph}^{rekristalliert}}{I_{amorph}^{amorphisiert} - I_{amorph}^{rekristalliert}} \cdot 100\%$$

Nachteil dieser Methode ist der große Zeitaufwand, der zur Rekristallisation und zur Amorphisierung einer jeden Probe notwendig ist. Eine derartige Bestimmung amorpher Anteile dauert ein bis drei Tage.

Auch mit der Rietveldmethode ist eine quantitative Analyse amorpher Materialien möglich. Dabei bieten sich prinzipiell zwei Vorgehensweisen an. Es kann einerseits der entartete Peak des amorphen Anteils modelliert und dessen Intensität (Fläche) zur

Kalibration verwendet werden (RIELLO ET AL. 1998). Diese Methode ist eine direkte Bestimmung des amorphen Anteils. Die Verwendung der amorphen Intensität (Fläche) ist beschränkt auf Kalibrationen für verschiedene Quantitäten bei gleichbleibendem Chemismus der amorphen Anteile. Eine Änderung des Chemismus ändert Lage und Höhe des "Peaks" und macht somit die Kalibration wertlos.

Der andere Ansatz basiert auf der Verwendung eines Standards zur indirekten Bestimmung des amorphen Anteils. Eine häufig benutzte Variante der indirekten Bestimmung ist die Verwendung eines internen Standards (beispielsweise in TAUT & BERGMANN 1996, FÜLLMANN 1997, GUALTIERI & ZANNI 1998, WINBURN 1999). Hierbei wird einer Probe eine definierte Menge eines Standardmaterials zugegeben. Mit der Rietveldmethode werden dann die Verhältnisse der kristallinen Probenteile zum Standard bestimmt. Da die absolute Menge des Standards bekannt ist, können dann auch die absoluten Mengen der kristallinen Probenteile bestimmt werden. Die amorphen Anteile ergeben sich aus dem Rest zur Gesamtmenge der Probe. Diese Methode ist anfällig für präparative Fehler bei Zumischung des Standards und anschließender Homogenisierung.

Eine andere Variante ist die Verwendung eines externen Standards. Hierbei werden die Intensitäten der kristallinen Phasen einer Probe mit den Intensitäten eines Standards mit bekanntem Gewichtsanteil (üblicherweise Reinsubstanzen, d.h. 100%) verglichen. Um beides vergleichen zu können, müssen die Intensitäten entsprechend der unterschiedlichen Massenschwächungskoeffizienten korrigiert werden. Für diese Korrektur sind zusätzliche Messungen notwendig, beispielsweise Messung der Compton-Streuung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (PRATAPA ET AL. 1998, SUHERMAN ET AL. 2002). Wegen des hohen analytischen Aufwandes ist dieses Verfahren derzeit auf Forschungseinrichtungen beschränkt und noch nicht als Routinemethode geeignet. Für den Routineeinsatz kommen derzeit Vereinfachungen in Frage, welche auf empirischen Kalibrationen beruhen („Virtual Standard Method“, WALENTA ET AL. 2002).

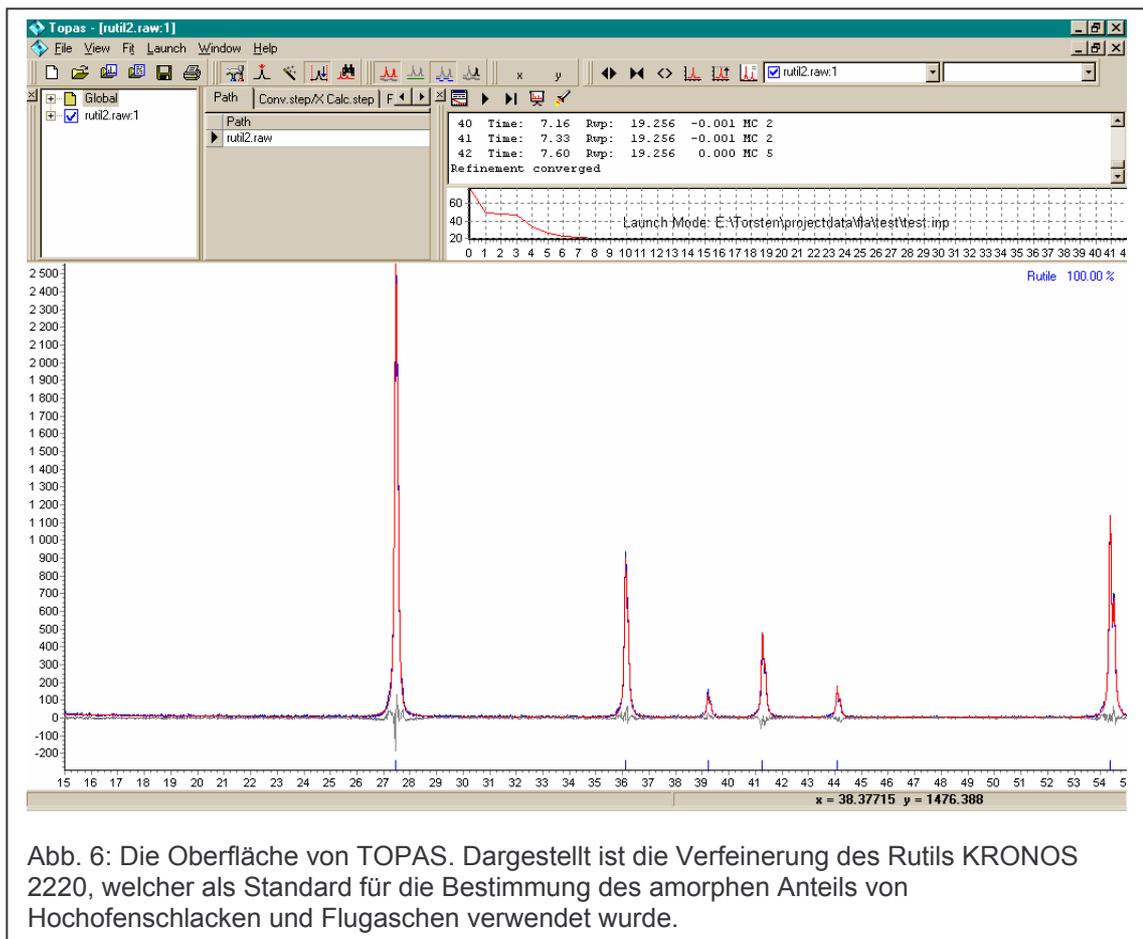
In der vorliegenden Studie wurden die Methode mit internem Standard als auch die „Virtual Standard Method“ sowohl verwendet.

Die für diese Studie verwendeten amorphen Materialien waren Hochofenschlacken und Flugaschen hauptsächlich aus dem europäischen und nordamerikanischen Raum. Diese Stoffe stellen für die Zementindustrie ein wichtiges Rohstoffpotential dar, da sie in großen Mengen vorliegen. Wie bereits erwähnt, ersetzen diese Stoffe wegen ihrer chemischen Zusammensetzung natürliche Rohstoffe zur Klinkerherstellung bis zu einem gewissen Grade und finden zum anderen als Zuschlagstoffe bei Komposit-Zementen Verwendung. Die spezielle Problematik der Hochofenschlacken ist deren enorm hoher amorpher Anteil (70% bis 100%). Die Problematik der Flugaschen ist

deren komplexe und variable Zusammensetzung mit einem stark schwankenden amorphen Anteil (zwischen 30% und 100%).

2.4 Das TOPAS-Software-Paket

Der Name "TOPAS" des Bruker AXS verkauften Programmpaketes steht für **T**OTAL **P**attern **A**nalysis **S**olution. Die als TOPAS 2.0 (bzw. TOPAS P und TOPAS R) erhältliche Version ist ein interaktives Programm mit Ein- und Ausgabefenstern. Die Arbeit mit TOPAS ist prinzipiell mit der Arbeit mit anderen Rietveld-Programmen (BGMN, DBW (WILES & YOUNG 1981), GSAS (LARSEN & VON DREELE 1994), H (HOWARD ET AL. 1988), etc.) vergleichbar. TOPAS bzw. TOPAS R ist gewissermaßen die Entwicklungsumgebung zur Erstellung von Steuerdateien für die als TOPAS BBQ erhältliche stand-alone Variante. Die Abbildung 6 zeigt die Windows-Oberfläche von TOPAS.



Mit TOPAS BBQ kann ausschließlich über Steuerdateien gearbeitet werden. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt in eine Datei, die problemlos in andere Programme

(beispielsweise Microsoft Excel oder Lafarge Quant-X) eingelesen und dort weiter verarbeitet werden kann. Weiterhin war TOPAS BBQ zum Zeitpunkt der Tests als derzeit einziges kommerziell erhältliches Rietveld-Programm in der Lage, Analysen automatisiert selbständig durchzuführen. Dies eröffnete die Möglichkeit zu online- und inline-Analysen im industriellen Rahmen.

Das Kernziel der vorliegenden Studie war es, mit Hilfe von TOPAS 2.0 geeignete Steuerdateien für die Quantifizierung amorpher Materialien mittels TOPAS BBQ zu entwickeln.

Die Arbeit mit Steuerdateien ist auch in anderen Rietveld-Programmen üblich. Mit Ausnahme von BGMN unterscheidet sich TOPAS jedoch in drei wesentlichen Punkten von diesen anderen: TOPAS verwendet den Fundamentalparameteransatz, bei TOPAS ist keine eigentliche Verfeinerungsstrategie (d.h. die Definition der Reihenfolge der Verfeinerung der einzelnen Parameter) nötig, und TOPAS verfügt über eine Makrosprache, welche die Implementierung benutzerdefinierter Algorithmen erlaubt.

Der Vorteil des Fundamentalparameteransatzes liegt nicht nur in der Verwendung physikalisch sinnvoller Parameter sondern auch in einer geringeren Zahl verfeinerbarer Parameter verglichen mit Profilformfunktionen. Zur Strukturverfeinerung einer Phase sind in TOPAS neben den generell notwendigen kristallographischen Parametern meist nur drei weitere Parameter nötig (Kristallitgröße, Skalierung und Vorzugsorientierung).

Das Fehlen einer Verfeinerungsstrategie bedeutet eine einfachere Entwicklung von Steuerdateien. Die Kombination aus geringerer Parameterzahl und fehlender Verfeinerungsstrategie bewirkt außerdem eine erhöhte Laufzeitstabilität der Software. Der Einsatz von Makros ermöglicht eine programminterne Weiterverarbeitung der Ergebnisse der Verfeinerung ebenso wie eine sehr flexible Dokumentation der Ergebnisse. Erst dadurch konnte die Entwicklung einer automatisierten Routinebestimmung amorpher Anteile mittels Rietveld-Verfeinerung in Angriff genommen werden.

Bei der Entwicklung einer TOPAS-Steuerdatei wurde prinzipiell wie folgt vorgegangen: Als Voraussetzung für eine Verfeinerung anhand von Röntgendaten wurden Modellmischungen definierter Zusammensetzung wiederholt präpariert und gemessen. Der erste eigentliche Schritt der Steuerdatei-Entwicklung war die Eingabe der notwendigen Geräteparameter (Blendenweiten, Goniometerradius, Wellenlänge der verwendeten Strahlung etc.) und geeigneter Strukturvorschläge für die zu quantifizierenden Phasen. Anhand der Mehrfachmessungen wurden erste Verfeinerungen vorgenommen, bei denen die Gitterkonstanten und Kristallitgrößen unbeschränkt freigegeben wurden. Die Atomkoordinaten und Besetzungsfaktoren wurden grundsätzlich nie verfeinert. Die ersten Ergebnisse wurden verwendet, um die zu verfeinernden Parameter sinnvoll zu begrenzen. Als nächstes wurde iterativ ein

geeignetes Polynom zur Beschreibung des Untergrundes gefunden. Der nächste, zeitaufwendigste Schritt bestand in iterativen Veränderungen der Parametergrenzen (teilweise bis zur Fixierung), um die Modellmischungen mit größtmöglicher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit quantifizieren zu können. Dabei wurde im Einzelfall auf die Güte des Fits ein geringer Wert gelegt als auf die Güte der Quantifizierung. Am Schluß der Steuerdatei-Entwicklung standen die Implementierung der Makros zur Berechnung der amorphen Anteile und zur Erzeugung der Ergebnisdatei sowie ein Test im automatischen Modus.

2.5 Ablauf der Untersuchungen

Nach theoretischen Betrachtungen zu Möglichkeiten und Grenzen der indirekten Quantifizierung amorpher Anteile mit der Rietveldmethode wurde in einem ersten Abschnitt am Beispiel von Hochofenschlacken die Methode unter industrienahen Bedingungen entwickelt und untersucht sowie die Anwendbarkeit überprüft. In einem zweiten Abschnitt wurde die Methode auf Flugaschen angewendet und das exakte Verfahren der Verwendung eines internen Standards mit dem vereinfachten Verfahren der Verwendung eines virtuellen Standards („Virtual Standard Method“, WALENTA ET AL. 2002) verglichen.

3 Theoretische Betrachtungen

Prinzipiell wäre es möglich, mit der Rietveldmethode amorphe Anteile direkt zu quantifizieren. Allerdings würde dies eine genaue Kenntnis des Chemismus der amorphen Phase(n) sowie deren Strukturelemente (Nahordnung) voraussetzen. Bei Materialien variabler Zusammensetzung, wie dies Aschen und Schlacken sind, bleibt diese Möglichkeit praktisch nicht anwendbar.

Die gewählte Methode ist eine indirekte Bestimmung des amorphen Anteils (streng genommen, des nicht direkt quantifizierten Restes). Dazu wird den Proben eine definierte Menge eines Standards zugegeben. Mit Hilfe der Rietveldmethode wird das Mengenverhältnis zwischen Standard und den kristallinen Anteilen in der Probe ermittelt. Aufgrund der bekannten Menge an Standard kann dann auf die absolute Menge an kristallinen Anteilen in der Probe geschlossen werden. Dieses Verfahren wurde in verschiedenen Studien (unter anderem HOWARD ET AL. 1988, FÜLLMANN 1997 & WINBURN 1999) durchaus erfolgreich eingesetzt. Allerdings fehlt bislang eine systematische Analyse, was diese Methode überhaupt theoretisch zu leisten in der Lage ist.

3.1 Ableitung des Formelapparates zur indirekten Bestimmung amorpher Anteile

Ausgangspunkt ist die Tatsache, daß die Proben prinzipiell aus amorphen und kristallinen Anteilen bestehen. Die läßt sich wie folgt ausdrücken:

$$(1) \quad c_{\text{Probe}}^0 = c_{\text{amorph}}^0 + c_{\text{kristallin}}^0$$

Nach der Zugabe des Standards ergibt sich:

$$(2) \quad c_{\text{Mischung}}^M = c_{\text{amorph}}^M + c_{\text{kristallin}}^M + c_{\text{Standard}}^M = c_{\text{Probe}}^M + c_{\text{Standard}}^M$$

Die Rietveldsoftware berücksichtigt den amorphen Anteil nicht und berechnet daher eine scheinbare Zusammensetzung. Jedoch bleibt das Verhältnis zwischen den kristallinen Anteilen und dem zugegebenen Standard erhalten:

$$(3) \quad c_{\text{kristallin}}^M : c_{\text{Standard}}^M = c_{\text{kristallin}}^R : c_{\text{Standard}}^R$$

Der amorphe Anteil in der Mischung ergibt sich aus (2) und (3):

$$\begin{aligned}
 c_{\text{amorph}}^{\text{M}} &= 100\% - c_{\text{kristallin}}^{\text{M}} - c_{\text{Standard}}^{\text{M}} \\
 c_{\text{amorph}}^{\text{M}} &= 100\% - \frac{c_{\text{Standard}}^{\text{M}}}{c_{\text{Standard}}^{\text{R}}} \cdot c_{\text{kristallin}}^{\text{R}} - c_{\text{Standard}}^{\text{M}} \\
 c_{\text{amorph}}^{\text{M}} &= 100\% - \frac{c_{\text{Standard}}^{\text{M}}}{c_{\text{Standard}}^{\text{R}}} \cdot (100\% - c_{\text{Standard}}^{\text{R}}) - c_{\text{Standard}}^{\text{M}} \\
 c_{\text{amorph}}^{\text{M}} &= 100\% - 100\% \cdot \frac{c_{\text{Standard}}^{\text{M}}}{c_{\text{Standard}}^{\text{R}}} + c_{\text{Standard}}^{\text{M}} - c_{\text{Standard}}^{\text{M}} \\
 (4) \quad c_{\text{amorph}}^{\text{M}} &= 100\% \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{Standard}}^{\text{M}}}{c_{\text{Standard}}^{\text{R}}} \right)
 \end{aligned}$$

Das eigentliche Ziel ist die Ermittlung des amorphen Anteils in der ursprünglichen Probe. Dazu muß die Verdünnung der Probe durch den Standard berücksichtigt werden:

$$\begin{aligned}
 c_{\text{amorph}}^0 &= \frac{100\%}{c_{\text{amorph}}^{\text{M}} + c_{\text{kristallin}}^{\text{M}}} \cdot c_{\text{amorph}}^{\text{M}} \\
 c_{\text{amorph}}^0 &= \frac{100\%}{c_{\text{Probe}}^{\text{M}}} \cdot c_{\text{amorph}}^{\text{M}} \\
 c_{\text{amorph}}^0 &= \frac{100\%}{100\% - c_{\text{Standard}}^{\text{M}}} \cdot c_{\text{amorph}}^{\text{M}} \\
 (5) \quad c_{\text{amorph}}^0 &= \frac{100\%}{100\% - c_{\text{Standard}}^{\text{M}}} \cdot 100\% \cdot \left(1 - \frac{c_{\text{Standard}}^{\text{M}}}{c_{\text{Standard}}^{\text{R}}} \right)
 \end{aligned}$$

Die Gleichung (5) ist die endgültige Formel, wie sie zur Berechnung des amorphen Anteils benötigt wird. Mathematisch gesehen handelt es sich um eine Parameterfunktion hyperbolischer Form:

$$(6) \quad y = P_1 \cdot \left(1 - \frac{P_2}{x} \right)$$

Die nichtlineare Form der Gleichung legt die Vermutung nahe, daß der Anwendung der gewählten Methode zur Quantifizierung amorpher Anteile formale Grenzen gesetzt sind. Diese Grenzen sollen im folgenden Kapitel aufgezeigt werden.

3.2 Folgerungen zu den theoretische Grenzen der Methode

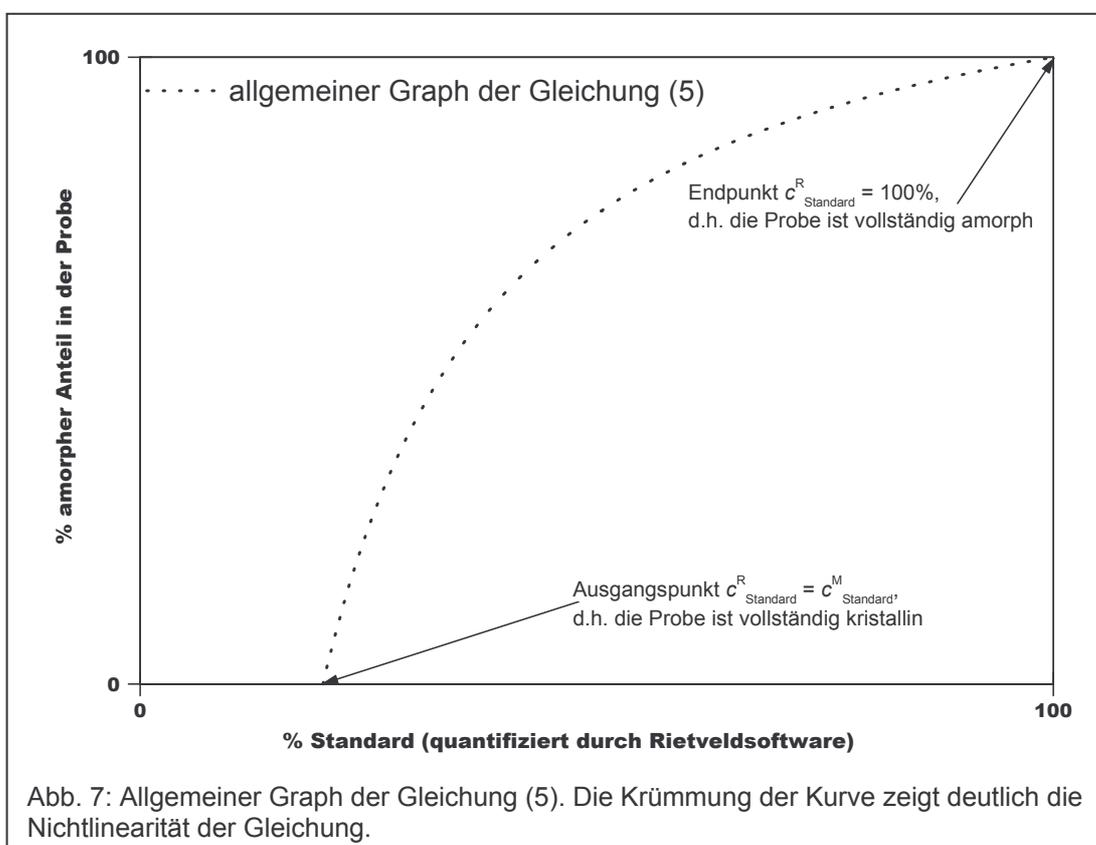


Abb. 7: Allgemeiner Graph der Gleichung (5). Die Krümmung der Kurve zeigt deutlich die Nichtlinearität der Gleichung.

Der allgemeine Graph der Funktion (5) ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Genauigkeit des ermittelten amorphen Anteils kann über den Tangentenanstieg an dem jeweiligen Punkt der Kurve aus dem Fehler der Rietveldquantifizierung berechnet werden. Ein Anstieg kleiner 1 führt zu einer rechnerischen Verringerung und ein Anstieg größer 1 zu einer rechnerischen Vergrößerung des Analysenfehlers. Auf Grund des nicht linearen Verlaufs der Kurve ist klar, daß die Genauigkeit sich mit dem Verlauf der Kurve ändert. Allgemein kann aus dem Kurvenverlauf festgestellt werden, daß die Genauigkeit der Bestimmung des amorphen Anteils mit dem absoluten Gehalt an amorpher Substanz zunimmt. Weiterhin ergibt sich für bestimmte (relativ geringe) amorphe Gehalte eine Verringerung der Genauigkeit durch die Berechnung nach Gleichung (5). Für andere (höhere) Gehalte kann die Berechnung nach Gleichung (5) zu einer Erhöhung der Genauigkeit führen (vgl. Abb. 8) Dieser Zusammenhang ergibt sich mathematisch aus der ersten Ableitung von (5) nach c_{Standard}^R bei gegebenem c_{Standard}^M :

$$(7) \quad \Delta c_{\text{amorph}}^0 = \frac{100\%}{100\% - c_{\text{Standard}}^M} \cdot 100\% \cdot \left(\frac{c_{\text{Standard}}^M}{(c_{\text{Standard}}^R)^2} \right) \cdot \Delta c_{\text{Standard}}^R$$

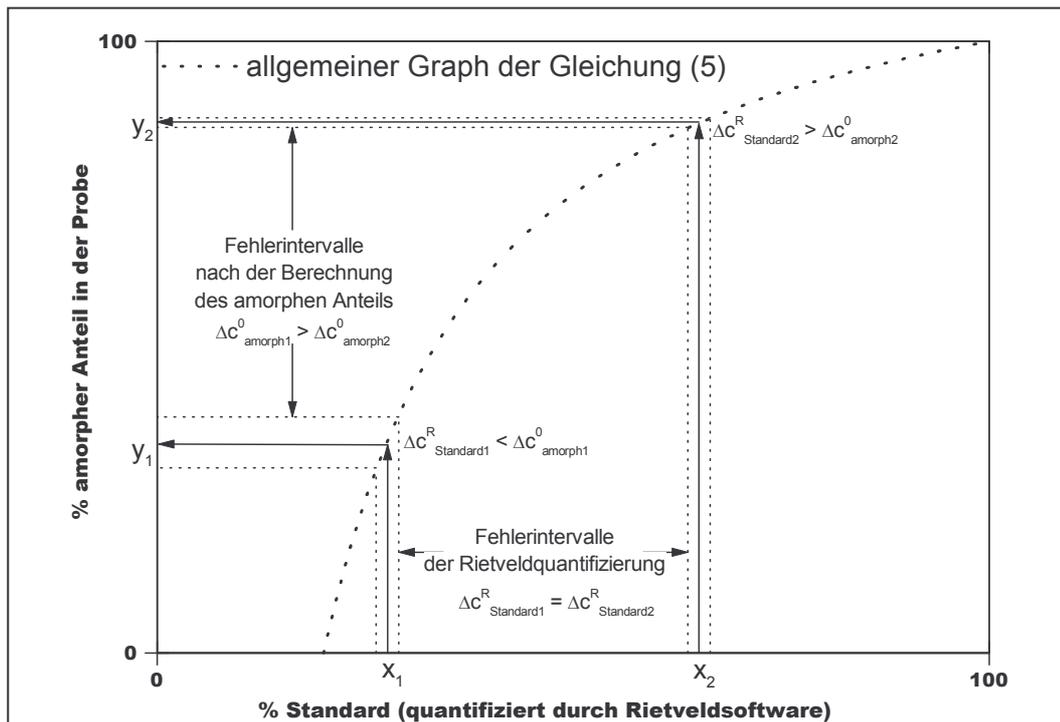


Abb. 8: Zur Erläuterung des Analysenfehlers anhand des allgemeinen Graphs der Gleichung (5). Die Krümmung der Kurve bewirkt mit zunehmendem amorphem Gehalt bei gleicher Genauigkeit der Rietveldquantifizierung des Standards eine zunehmende Genauigkeit bei der Bestimmung des amorphen Gehaltes.

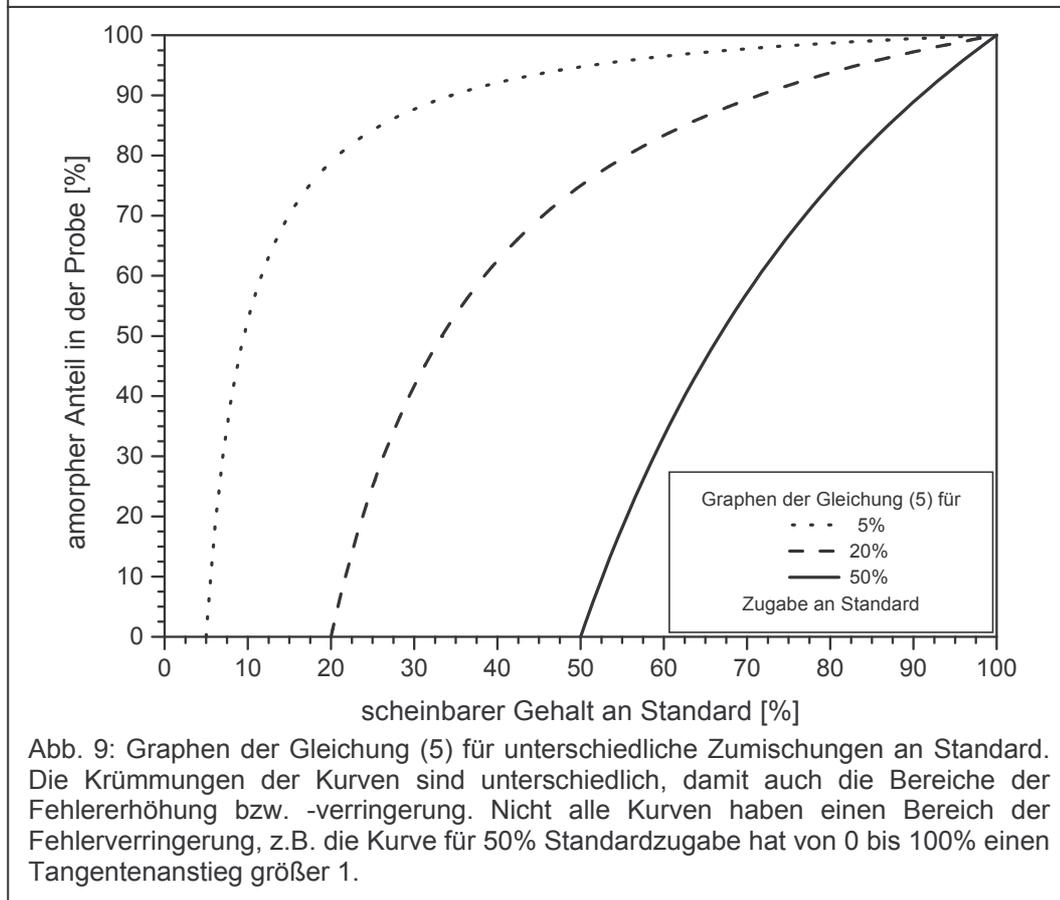


Abb. 9: Graphen der Gleichung (5) für unterschiedliche Zumischungen an Standard. Die Krümmungen der Kurven sind unterschiedlich, damit auch die Bereiche der Fehlererhöhung bzw. -verringern. Nicht alle Kurven haben einen Bereich der Fehlerverringern, z.B. die Kurve für 50% Standardzugabe hat von 0 bis 100% einen Tangentenanstieg größer 1.

Die Abbildung 9 zeigt die Graphen von (5) für verschiedene Mengen an Standard, die der Probe zugemischt werden. Dies veranschaulicht, daß die Genauigkeit der Bestimmung des amorphen Anteils auch von der Menge des zugegebenen Standards abhängig ist. Je größer der amorphe Anteil ist, desto weniger Standard muß zugegeben werden, um eine bestimmte Genauigkeit zu erreichen. Dieser Zusammenhang kann mathematisch durch die erste Ableitung von (5) bei gegebenen c_{amorph}^0 nach c_{Standard}^M dargestellt werden:

$$(8) \quad \Delta c_{\text{amorph}}^0 = \left[\frac{100\%}{\sqrt{(100\% - c_{\text{Standard}}^M) \cdot c_{\text{Standard}}^M}} - \sqrt{\frac{100\% - c_{\text{Standard}}^M}{c_{\text{Standard}}^M}} \cdot \frac{c_{\text{amorph}}^0}{100\%} \right]^2$$

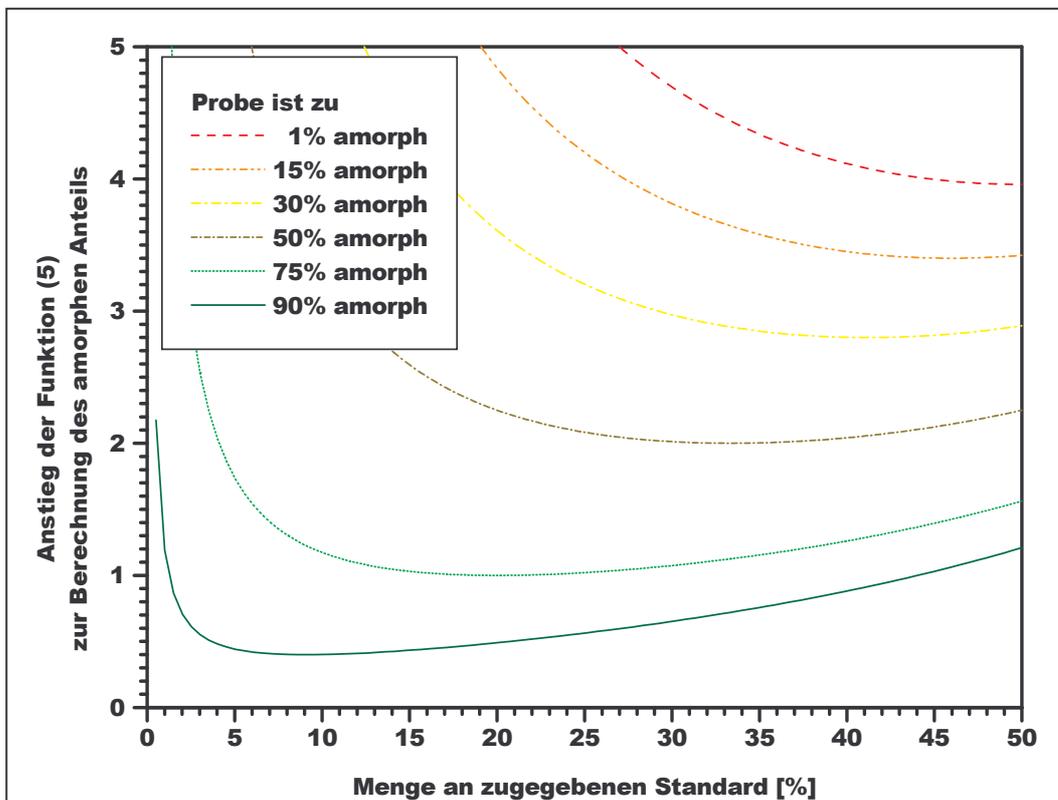


Abb. 10: Graphische Darstellung des Verlaufes des Anstieges der Formel (5) in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Standards bei verschiedenen amorphen Gehalten in der Probe entsprechend Formel (8). Bei Betrachtung der einzelnen Graphen zeigt sich, daß für jeden amorphen Gehalt eine optimale Menge an Standard existiert, bei der der Anstieg ein Minimum annimmt. Vergleicht man die Absolutwerte der Anstiege für verschiedene amorphe Gehalte, kann man ableiten, daß für den praktischen Einsatz die Zugabe von 10% bis 30% Standard ausreichend ist.

Wie die graphische Darstellung der Formel (8) in Abbildung 10 zeigt, existiert für jede Menge an zugegebenen Standard ein Minimum des rechnerisch veränderten Analysenfehlers. In anderen Worten, es existiert für jeden amorphen Gehalt eine optimale Menge an Standard, welche zur optimalen Analyse zugegeben werden muß. Andererseits kann aus der grafischen Darstellung auch ersehen werden, daß es nicht in jedem Fall notwendig ist, die optimale Menge an Standard zu verwenden, um den Absolutwert des rechnerisch veränderten Analysenfehlers bei optimaler Standardzugabe zu erzielen. Praktisch ist eine Standardzugabe von maximal 30% ausreichend. Allerdings bleibt das Problem einer enormen rechnerischen Fehlervergrößerung bei niedrigen amorphen Gehalten. Angenommen, es soll eine Probe quantifiziert werden, die zu 30% amorph ist. Dazu würde 30% eines Standards hinzugegeben. Und weiterhin angenommen, mit der Rietveld-Verfeinerung kann der Standard mit einem absoluten Fehler von $\pm 1\%$ bestimmt werden. Nach der Berechnung entsprechend Formel (5) muß dann der amorphe Anteil mit einem absoluten Fehler von $\pm 3\%$ angegeben werden. Typische Fehler der Quantifizierung des Standards liegen zwischen $\pm 1\%$ und $\pm 3\%$, je nach Probenmaterial, was entsprechende Fehler für den amorphen Gehalt bis zu $\pm 9\%$ zur Folge haben kann.

Meßbedingungen und Probenzusammensetzung bestimmen die Genauigkeit des Zwischenergebnisses der Rietveld-Verfeinerung. Auf Basis der Genauigkeit des Zwischenergebnisses bestimmt die Menge an Standardzugabe die mögliche Genauigkeit des Endergebnisses. Die gewünschte Genauigkeit des Endergebnisses definiert den Mindestgehalt an amorpher Phase, der analysiert werden kann. Bei der Entwicklung der Rietveldmethode als Routineverfahren zur Quantifizierung amorpher Materialien muß also ein geeigneter Kompromiß aus Meßbedingungen und gewünschter Genauigkeit gefunden werden. Außerdem ist zu beachten, daß die gewählte Methode nicht in der Lage ist, beliebig geringe amorphe Gehalte zu quantifizieren. Da die Genauigkeit der Quantifizierung des amorphen Anteils von der Genauigkeit der Rietveldquantifizierung des Standards abhängt und die Genauigkeit der Standard-Quantifizierung an die Genauigkeit der Rietveldquantifizierung der kristallinen Phasen in der Probe gebunden ist, ist der noch quantifizierbare Mindestgehalt an amorpher Phase abhängig vom Probenmaterial.

Zusammenfassend lassen sich folgende Voraussagen treffen werden: Je höher der amorphe Anteil in der Probe ist, desto präziser wird dessen Quantifizierung möglich sein. Problemen bei der Verfeinerung, die durch geringe Peakintensitäten der kristallinen Phasen bei hohen amorphen Gehalten entstehen können, wird durch die virtuelle Erhöhung der Genauigkeit bei jenen hohen amorphen Gehalten entgegengewirkt. Bei zu geringen amorphen Gehalten erscheint eine Quantifizierung nicht mehr sinnvoll. Der Grenzbereich hierfür liegt für die in der vorliegenden Studie untersuchten Materialien wahrscheinlich zwischen 20% bis 30%.

4 Experimentelles

Die Rietveldmethode dient der Auswertung von diffraktometrischen Daten. Dem entsprechend lag der experimentelle Schwerpunkt bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie. Daneben kamen Polarisations-, Rasterelektronen- und Kathodolumineszenzmikroskopie, Röntgenfluoreszenz- und Lichtemissions-Spektrometrie (WD-RFA & ICP-OES) zum Einsatz. Dazu mußten die Materialien in unterschiedlicher Weise präpariert werden, wie im Folgenden beschrieben wird. Außerdem wurden Mineralsynthesen und thermische Experimente durchgeführt.

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie war die wesentliche analytische Methode für diese Studie und ist in vorhergehenden Kapiteln bereits charakterisiert worden. Die weiteren Analysemethoden dienten der Gewinnung von zusätzlichen Daten für Tests, Vergleiche und Zusatzinformationen. Diese Methoden waren aber von vornherein als eher nebensächlich angesehen und sind daher nicht kontinuierlich, teilweise nur exemplarisch eingesetzt worden. Entsprechend werden jene Methoden auch erst in diesem Abschnitt erwähnt und nur kurz umrissen.

4.1 Geräte und Hilfsmittel

Für die experimentellen Arbeiten am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum (IGWuG, Universität Halle, Deutschland) standen ein Röntgendiffraktometer "D 5000" der Firma Siemens (jetzt Bruker AXS), ein Rasterelektronenmikroskop "JSM 6300" der Firma Jeol, ein Röntgenspektrometer „SRS 3000“ der Firma Siemens (jetzt Bruker AXS) und ein Polarisationsmikroskop „Jenlab pol u“ der Firma Jenoptik zur Verfügung. Für die Arbeiten bei Lafarge Laboratoire Central de Recherche (LLCR, St. Quentin Fallavier, Frankreich) konnten die dortigen Diffraktometer „D 5000“ und das Röntgenspektrometer „SRS 3400“ (beide von Siemens, jetzt Bruker AXS) sowie das dortige „X’pert Pro MPD“ Diffraktometer von Philips (jetzt PANalytical) benutzt werden. Die Kathodolumineszenz-Untersuchungen wurden von Dr. Markus Wolfgramm und die ICP-Analysen von Dr. Thomas Schumann am Institut für Geologische Wissenschaften und Geiseltalmuseum durchgeführt.

Die Probenaufbereitung erfolgte sowohl am IGWuG als auch am LLCR an einer Scheibenschwingmühle "RS 1" der Firma Retsch. Für die Mineralsynthesen und thermischen Experimente wurden verschiedene Nabotherm-Muffelöfen der Firma Nabolab verwendet. Die Dünnschliffpräparate wurden von Frau Dorothee Wolter angefertigt.

Für die Auswertung der Daten konnten verschiedene IBM-kompatible PCs mit den Softwarepaketen Diffra^{plus} incl. TOPAS 2.0 & TOPAS BBQ von Bruker AXS,

GraphicSuite 2 von Micrografx, Link ISIS von Jeol, Office 97 von Microsoft, Origin 5.0 von Microcal, Quant-X von Lafarge sowie Spectra AT und Spectra^{plus} von Bruker AXS benutzt werden. Für die Suche nach geeigneten Strukturdaten konnte auf eine ICSD-Datenbank (GMELIN INSTITUT, 1998) zurückgegriffen werden. Die grafische Darstellung der Strukturdaten und die Berechnung der theoretischen Röntgenbeugungsdiagramme war mit PowderCell 2.3 (KRAUS & NOLZE 1999) möglich.

4.2 Röntgen-Pulverdiffraktometrie (RD)

Pobenvorbereitung

Die 149 Flugaschen lagen ausschließlich feinkörnig vor, während einige der 52 Hochofenschlacken als Granulat und die anderen vorgemahlen zur Untersuchung kamen. Bei der Röntgen-Pulverdiffraktometrie und insbesondere für Analysen zur Rietveldmethode ist auf die Feinheit des Pulverpräparates zu achten, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung hinreichend gering ist, um durch die Oberflächenrauigkeit der Probe beeinflusst zu werden. Außerdem dient eine optimale Korngröße der Erzielung einer guten Teilchenstatistik. Allgemein wird von einer notwendigen Korngröße kleiner 40µm ausgegangen. Diese Feinheit läßt sich in einem einfachen praktischen Test („Reibetest“) überprüfen, indem etwas Probenpulver zwischen zwei Fingern gerieben wird. Wenn keine Körner zu spüren sind, ist die Feinheit des Pulvers hinreichend. In vielen Arbeiten wurde versucht, die optimale Körnung exakt angeben zu können. Beispielsweise geben KLUG & ALEXANDER (1974) den Bereich von 5...10µm als optimal an. BISH & REYNOLDS (1989) befürworten eine Korngröße von 10 µm, warnen aber gleichzeitig vor zu starkem aufmahlen. Zu starkes Aufmahlen führt im Beugungsdiagramm zu einer Vergrößerung der Halbhöhenbreiten bis hin zu einer "Amorphisierung", d.h. ein scharfer Peak entartet zu einem breiten Bogen.

Der erwartete Phasenbestand der Proben beinhaltet sowohl sehr harte Minerale (beispielsweise Quarz) wie auch weiche Minerale (z.B. Gips). Wegen des Vorkommens der harten Minerale wurde der Wolframkarbid-Einsatz für die Scheibenschwingmühle ausgewählt. Wegen des potentiell starken Härtekontrastes der Phasen innerhalb einer Probe, galt es, die Zerstörung der weichen Phasen durch zu starkes Aufmahlen zu verhindern. Außerdem zeigte sich, daß es bereits nach kurzer Mahldauer zu einer nachweislichen Kontamination mit Wolframkarbid kommen konnte (vgl. Abb. 11).

Das Aufmahlen mit einer Schutzflüssigkeit wurde von vornherein ausgeschlossen, um die angestrebte maximale Präparationsdauer bis zum Start der Messung von 15min gewährleisten zu können. Aus dem gleichen Grund schied auch zwischenzeitliches Absieben der bereits hinreichend feinen Körner aus. Um den gesetzten zeitlichen Rahmen zu genügen und gleichzeitig die Kontamination gering zu halten, wurde die

Verwendung eines nicht optimalen Pulverpräparates wurde in Kauf genommen. Es zeigte sich bei den ersten (ca. 20) Proben, daß 60...90s bei 1400 Umdrehungen pro Minute ausreichend waren, um bei den feinkörnigen Flugaschen und den

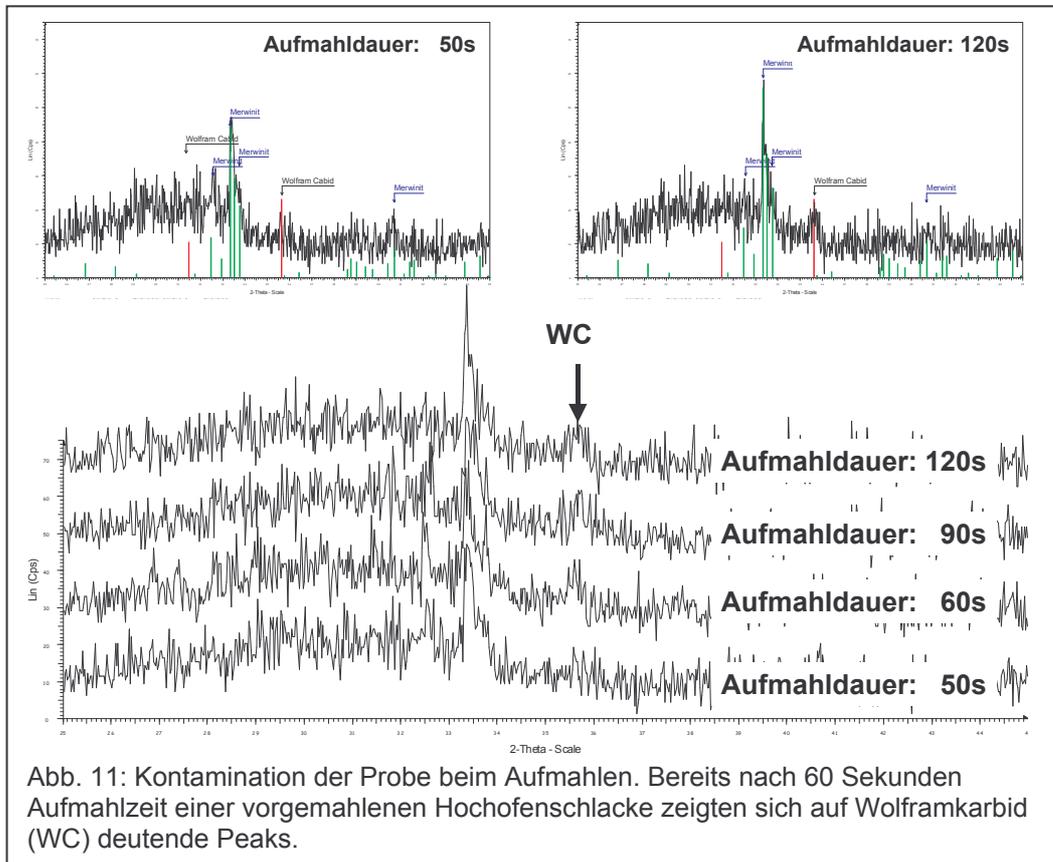


Abb. 11: Kontamination der Probe beim Aufmahlen. Bereits nach 60 Sekunden Aufmahlzeit einer vorgemahlten Hochofenschlacke zeigten sich auf Wolframkarbid (WC) deutende Peaks.

vorgemahlten Hochofenschlacken eine hinreichende Feinheit nach dem Reibetest zu erreichen. Bei den Granulaten genügten 90...150s bei gleicher Drehzahl.

Um die Proben gleichartig zu bearbeiten, wurde wie folgt vorgegangen:

- 1) feinkörnige Proben 60s mahlen, wenn Reibetest nicht erfolgreich noch einmal 30s, dann Abbruch;
- 2) Granulate 90s mahlen, wenn Reibetest nicht erfolgreich noch einmal 30s, wenn Reibetest immer noch nicht erfolgreich weitere 30s, dann Abbruch.

Präparation zur Pulverdiffraktometrie

Der Einfluß der Präparationstechnik auf die erzielbaren Daten ist in vielen Arbeiten beschrieben worden. So weisen beispielsweise GÖSKE ET AL. (1997) auf mögliche Veränderungen in Lage und Intensität der Röntgenreflexe in Abhängigkeit von der Präparationstechnik hin. Ein Fehler in der Probenhöhe führt zu Peakverschiebungen.

Die verwendete Probenmenge beeinflusst die absoluten Intensitäten und die Art der Befüllung des Probenträgers (front-, side- bzw. back-loading) wegen der unterschiedlich starken Ausrichtung der Körner (Vorzugsorientierung) die relativen Intensitäten der Peaks einer Phase.

Das Endziel des Forschungsprogramms, in dem die vorliegende Arbeit eingebettet ist, ist die Nutzung der Rietveldmethode in einem vollautomatischen Umfeld. In einem solchen Umfeld werden kann eine einheitliche und gleichbleibende Präparationsgüte gewährleistet werden. Gleichzeitig werden keine speziellen Probleme bei einzelnen Proben berücksichtigt. Die möglicherweise durch die Präparation hervorgerufenen Fehler sind dann systematischer Natur und die Daten können bei der Auswertung entsprechend korrigiert werden.

Obgleich in dieser Studie die Proben manuell präpariert wurden, sollten die Proben möglichst einfach und gleichbleibend präpariert werden. Die Proben wurden generell im front-loading-Verfahren präpariert. Um eine gleichbleibende Qualität der Präparate zu erzielen, wurden die Proben in Kleinserien von 10 bis 15 Stück zur Messung vorbereitet.

Meßbedingungen

Beide verwendete Diffraktometer verfügten über die gleiche Ausstattung. Die Geräte wurden in der Standardkonfiguration mit Kupfer-Seitfensterröhre, Proportionalzähler und Sekundärmonochromator eingesetzt. Die Messungen wurden mit einer Leistung von 1,6W (40kV, 40mA), einer Schrittweite von $0,02^\circ$ und einer Zählzeit von 2s pro Schritt durchgeführt.

Die speziellen Einstellungen zur qualitativen bzw. quantitativen Phasenanalyse betrafen den Winkelbereich und die verwendeten Divergenz- und Streublenden. Für Routinemessungen galten dabei folgende Einstellungen: Phasenidentifikation $10^\circ 2\theta$ bis $75^\circ 2\theta$ am IGWuG, $10^\circ 2\theta$ bis $55^\circ 2\theta$ am LLCR teils mit festen (1°) teils mit variablen (V_{20}) Divergenz- und Streublenden; Phasenquantifizierung $20^\circ 2\theta$ bis $45^\circ 2\theta$ (bei Flugaschen) und $25^\circ 2\theta$ bis $45^\circ 2\theta$ (bei Hochofenschlacken) generell mit festen (1°) Blenden. Damit wurden Meßzeiten von 1:58h bei qualitativen und 33min (Hochofenschlacken) bzw. 42min (Flugaschen) bei quantitativen Messungen erzielt. Der eingeschränkte Winkelbereich bei den Messungen zur Quantifizierung dient einer möglichst kurzen Meßzeit. Die kurzen Meßzeiten für die quantitativen Phasenanalysen tragen zur Einhaltung der angestrebten Gesamt-Analysendauer von weniger als einer Stunde bei. Bei Verwendung moderner Detektorsysteme (beispielsweise X'celerator von Philips oder PSD von Bruker AXS) sind generell wesentlich kürzere Meßzeiten im

Vergleich mit dem zur Zeit noch üblichen Proportionalzähler möglich, und dann ist die Verwendung eines größeren Winkelbereichs angeraten.

Die Einstellungen für gesonderte Nicht-Routinemessungen werden an entsprechender Stelle später im Text erwähnt

4.3 Röntgenspektrometrie (WD-RFA)

Die Röntgenfluoreszenzspektrometrie (RFA) ist als im analytischen Prinzip anderen emissions-spektrometrischen Methoden vergleichbar. Die Probe wird mittels hoch-energetischer Röntgen-Bremstrahlung zur Fluoreszenz (Abstrahlung der element-spezifischen charakteristischen Röntgenspektren) angeregt. Bei der wellenlängen-dispersiven (WD-) RFA wird die Fluoreszenzstrahlung über einen Analysatorkristall zum Detektor geleitet. Der Analysatorkristall ist in einer definierten kristallographischen Richtung orientiert und dient entsprechend dem BRAGGSchen Gesetz der spektralen Zerlegung der Fluoreszenzstrahlung.

WD-RFA weist gegenüber den anderen Methoden einige Vorteile auf. Die Vorteile betreffen den geringeren präparativen Aufwand, die einfache Handhabung und die relativ kurze Zeit für chemische Vollanalysen. Nachteile gegenüber anderen Verfahren zur chemischen Analyse liegen in vergleichsweise geringen Genauigkeiten und Nachweisgrenzen insbesondere bei leichten Elementen.

Zur Herstellung der Präparate für die Röntgenfluoreszenzanalyse wurden die zur Diffraktometrie pulverisierten Proben verwendet. Die Hochofenschlacken wurden in Halle, die Flugaschen in St. Quentin Fallavier analysiert. Die Standardanalysen am IGWuG werden an Pulver-Preßtablets und bei LLCR an Glastablets durchgeführt.

Die in Halle verfügbaren Kalibrationen sind sehr spezifisch und auf Gesteine ausgerichtet. Es wurde daher auf die Möglichkeit einer standardlosen Analyse ("Semiquant" bei Spectra AT) zurückgegriffen und die Ergebnisse exemplarisch mit ICP-Analysen kontrolliert. Bei LLCR existieren Universalkalibrationen für Routineanalysen von Lafarge-Produkten, die auch für die Flugaschen verwendet werden konnten.

Die Geräte wurden in Standardkonfiguration mit einer Rhodium-Endfensterröhre betrieben. Das Meßprinzip beruht auf wellenlängendispersiver Spektrometrie. Zur Analyse genügte die Verwendung von LiF(100 & 110)- und PET-Analysatorkristallen, da nur der Hauptelement-Chemismus (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si, Ti) bestimmt wurde. Die Steuerung der Röhrenleistung erfolgte elementspezifisch entsprechend den Empfehlungen des Herstellers.

4.4 Polarisationsmikroskopie

Die Polarisationsmikroskopie ist ein besonderes Verfahren der Lichtmikroskopie. Hierbei wird Licht linear polarisiert (mittels eines sog. „Polarisators“) und dann durch die Probe geleitet. Die verschiedenen Phasen in der Probe bewirken unterschiedliche Drehungen der Polarisationsrichtung des Lichtes. Die Änderungen der Polarisation sind unter anderem vom Kristallsystem der durchleuchteten Phase wie auch von der Wellenlänge des Lichtes abhängig. Daher kann diese Methode zur Phasenidentifikation dienen. Nach dem Wiederaustritt des Lichtes aus der Probe kann die Veränderung in der Polarisation des Lichtes mittels eines weiteren Polarisators (sog. „Analysator“) analysiert werden.

Insbesondere zur Unterscheidung zwischen amorphen und (nicht kubischen) kristallinen Phasen ist die Polarisationsmikroskopie hervorragend geeignet. Amorphe Phasen bewirken keine Änderung der Polarisation, was bei orthogonal orientierten Polarisator und Analysator generell zur Auslöschung des Lichtes führt. Im allgemeinen bewirken kristalline Phasen mindestens in einer Richtung eine Veränderung in der Polarisation, d.h. bei entsprechender Orientierung der Probe wird das Licht zumindest teilweise das Auge des Betrachters erreichen. Üblicherweise werden bei der Polarisationsmikroskopie die Schliff- oder Pulverpräparate auf einen ebenen Objektträger aufgebracht. Die Änderung der Orientierung der Probe kann durch Drehen des Präparates senkrecht zur optischen Achse des Mikroskops erreicht werden. Diese Standardtechnik kann bei kubischen Mineralen dazu führen, daß nur Auslöschung des Lichtes beobachtet werden kann.

Es wurden sowohl Dünnschliffpräparate als auch Pulverpräparate mikroskopiert. Für Dünnschliffe kamen auf Grund der Korngrößen nur die granulierten Hochofenschlacken in Frage. Sie wurden dazu in Epoxydharz eingebettet und anschließend wie für geologische Dünnschliffe üblich auf einen Objektträger geklebt und auf etwa 30µm Dicke abgeschliffen und poliert.

Die einmal präparierten Dünnschliffe wurden sowohl für die Polarisationsmikroskopie als auch für die Kathodolumineszenzmikroskopie verwendet. Zur Auszählung der Dünnschliffe wurde auf den Kreuztisch des Mikroskops ein "point counter" montiert. Die Auszählung erfolgte einheitlich bei folgenden Einstellungen: Okularvergrößerung 10x, Objektivvergrößerung 20x, Schrittweite des point counters 0,1mm. Es wurden standardmäßig 400 Punkte gezählt. Für eine gesonderte Untersuchung, ob die Dünnschliffpräparate eine hinreichende Repräsentativität besitzen, wurde ein Block einer in Epoxydharz eingebettete Probe in sechs Teile geteilt, jeder Teil weiter wie üblich präpariert und dann jedes der sechs Präparate mit 600 Punkten ausgezählt.

Die Pulverpräparate wurden entsprechend dem Standard-LLCR-Protokoll für Pulverpräparat-Quantifizierung hergestellt und analysiert.

4.5 Raster-Elektronenmikroskopie (REM)

Wie der Name bereits sagt, werden bei REM Elektronen als Medium zur Abbildung der Probe benutzt. Dazu wird ein Elektronenstrahl auf die Probenoberfläche gelenkt. Die Elektronen treten verschiedenartig in Wechselwirkung mit dem Probenmaterial. Die für analytische Zwecke bedeutendsten (weil am Häufigsten genutzten) Wechselwirkungen sind das Herauslösen von Elektronen aus dem Probenmaterial (Sekundärelektronen, SE), die Rückstreuung eingestrahelter Elektronen (Rückstreuungselektronen, BE von engl. „back scattered electrons“) und das Auslösen von Röntgenfluoreszenz. Der Begriff „Raster“ bezieht sich auf die punktweise Bestrahlung der Probe. Die geometrisch regelmäßige Anordnung der bestrahlten Punkte ergibt ein Raster.

Da die detektierbaren Sekundärelektronen in der Probe oberflächennah erzeugt werden, nutzt man das SE-Signal zur Darstellung der Probentopographie. Die Stärke des BE-Signals ist unter anderem von den Ordnungszahlen der Atome abhängig, an denen der Elektronenstrahl gestreut wird. Die BE gelangen aus einer größeren Tiefe von der Probe zum Detektor als die SE. Entsprechend verfügt das BE-Signal über eine geringere topographische Information als das SE-Signal und wird hauptsächlich zur Darstellung chemischer Kontraste genutzt. Die Röntgenfluoreszenz kann zur (halbquantitativen) chemischen Analyse genutzt werden. Aufgrund der hohen Ortsauflösung sind hier besonders Einzelkornanalysen und die Darstellung von Elementverteilungsmustern interessant.

Das verwendete Gerät war ausgestattet mit Detektoren für SE und BE sowie zur energiedispersiven Röntgenfluoreszenzanalyse (EDX). Als Elektronenquelle diente ein Wolfram-Haarnadelfilament. Die Beschleunigungsspannung betrug 15...20kV, die Probenstromstärke 6×10^{-10} ... 3×10^{-6} A. Für die EDX-Analysen wurde eine Zählzeit von 120s bei einer spektralen Auflösung von 93eV gewählt.

Für die Untersuchungen wurde einige Probenkörner auf einem Probenträger befestigt und mit Kohlenstoff bedampft.

4.6 Kathodolumineszenzmikroskopie (KL) & ICP-OES

Obgleich es sich um sehr unterschiedliche Methoden handelt, werden sie in einem gemeinsamen Kapitel erwähnt, da die Analysen wie erwähnt nicht in Eigenregie durchgeführt wurden. Das nötige Know-how für diese Analysen war bei Kollegen

vorhanden. Da es sich nicht um Schwerpunkte der Studie handelte, wurde auf entsprechende Angebote dieser Kollegen, die Arbeiten analytisch zu unterstützen eingegangen.

KL

Die Anregung einer Probe mit einem Elektronenstrahl kann bei verschiedenen Substanzen zu Lumineszenzeffekten im Bereich des sichtbaren Lichtes führen. Die Lumineszenz ist sowohl hinsichtlich ihres zeitlichen Verlaufes als auch in ihrer spektralen Zusammensetzung für verschiedene Materialien unterschiedlich aber nicht charakteristisch. Die generelle Funktionsweise von KL-Geräten und ihre Anwendungen sind bei NEUSER ET AL. (1995) ausführlich beschrieben. Ziel der Analysen in der vorliegenden Studie war die Prüfung der Möglichkeit, ob KL im vorliegenden Fall geeignet ist, Defizite der Polarisationsmikroskopie auszugleichen.

Die KL-Analysen führte Dr. M. Wolfgramm an Rande eigener Untersuchungen an unterschiedlichen Geräten durch. Zum Einsatz kamen eine „Kalt-Kathoden“-Apparatur des Modell "CCL 8200 mk3" der Firma CITL am IGWuG und an der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR) eine „Heiß-Kathoden“-Apparatur bestehend aus einem Kathodolumineszenz- Mikroskop, einer Kathode von der Firma Heinzinger, einem Hochvakuum- Pumpsystem (Diffusionspumpe MK 2 und Drehschieberpumpe RV 5 M3), einer Fotokamera von Nikon (Modell U-III) und einer Digitalkamera CF 20 DX der Firma Kappa.

Für die Untersuchungen wurden die bereits zur die Polarisationsmikroskopie angefertigten Dünnschliffe verwendet.

ICP-OES

ICP-OES steht für "inductive coupled plasma - optical emission spectrometry". Es ist ein emissions-spektrometrisches Verfahren zur chemischen Analyse. Dazu wird die zu untersuchende Substanz in den Strom eines Trägergases gebracht und induktiv angeregt. Das von Dr. Th. Schumann am IGWuG betreute Gerät ist ein "Plasmaquant PQ2" von Karl-Zeiss-Jena (jetzt Jenoptik). Es verfügt neben der üblichen Vorrichtung zur Analyse von Lösungen auch über eine Einrichtung zur Feststoffanalyse mittels Laser-Ablation.

Die ICP-Analysen sollten insbesondere die Al_2O_3 CaO-, MgO- und SiO_2 -Ergebnisse der RFA überprüfen, da die RFA standardlos eingesetzt wurde.

4.7 Thermische Experimente

Die thermischen Experimente umfaßten Mineralsynthesen sowie Kristallisations- und Amorphisierungsversuche an Probenmaterial. Die Synthesen dienten der Herstellung von Referenzmaterialien. Auf diese wird im nachfolgenden Kapitel 5 an entsprechender Stelle eingegangen. Für die Experimente wurden verschiedene "Nabertherm"-Muffelöfenbenutzt.

Die Kristallisationsversuche sollten Probenmaterial in vollständig kristalline Substanzen umwandeln. Dazu wurde etwa 10g Probenpulver in einem Platintiegel auf 1000°C erhitzt, 24h auf dieser Temperatur gehalten und anschließend langsam (16h) auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zur Amorphisierung wurde etwa 20g Probenpulver bei 1500°C aufgeschmolzen und anschließend abgeschreckt. Zum Abschrecken wurden die Tiegel mit der geschmolzenen Probe in einer ersten Versuchsserie auf Eis gestellt (trockenes Verfahren, um eine eventuelle Hydratation zu verhindern) und in einer zweiten Serie in Eiswasser ausgegossen (nasses Verfahren, ermöglicht eine schnellere Abkühlung der Probe als das trockene Verfahren).

Anhand des auskristallisierten Probenmaterials sollten Hinweise auf Chemismus und Phasenbestand der originalen Probe gewonnen werden. Auskristallisierte Probe und amorphisierte Probe gemeinsam dienten zur Kalibration der Bestimmung des amorphen Anteils anhand der Untergrundhöhe in den Röntgenbeugungsdiagrammen. Das amorphe Material wurde außerdem zur Herstellung von Modellmischungen verwendet.

5 Referenzmaterialien

Um die Rietveldmethode zur Quantifizierung unbekannter Materialien verwenden zu können, muß die Methode zuerst an bekannten Materialien getestet werden. Es wurden also geeignete Reinphasen genommen und Modellmischungen entsprechend der erwarteten Zusammensetzung der Aschen und Schlacken hergestellt. Bei den meisten Reinphasen konnte auf vorhandenes Material zurückgegriffen werden; drei wurden synthetisiert.

Anhydrit und Gips stammten von den Untersuchungen von WINKLER (2001). Hämatit, Magnetit und Quarz fanden bereits Verwendung bei KÖNIG (2000). Als amorphe Substanzen kamen amorphisiertes Probenmaterial und Probenträger-Glas zum Einsatz. Alle weiteren Phasen waren kommerziell vertriebene Reinstsubstanzen oder wurden aus solchen synthetisiert.

Es mußte weiterhin ein Standard ausgewählt werden. Dieser mußte folgende Anforderungen erfüllen: 1. Wegen der Verwendung als innerer Standard darf diese Phase kein Bestandteil der Proben sein. 2. Die Phase sollte eine einfache Struktur aufweisen, um eine gute Rietveld-Verfeinerung zu ermöglichen. 3. Um die Verfeinerung der Probenbestandteile nicht zu erschweren, sollten die Beugungsreflexe des Standards jene der Probenbestandteile nicht überlagern. 4. Wegen des Einsatzes im industriellen Rahmen sollte der Standard leicht und in größeren Mengen bei gleichbleibender Qualität zu beschaffen sein. Die Wahl fiel auf Rutil. Weder konnte in den Proben Rutil identifiziert, noch Titan in signifikanten Mengen nachgewiesen werden. Die Reflexe von Rutil zeigten im zur Quantifizierung verwendeten Winkelbereich keine Überlagerung mit anderen Hauptreflexen. Rutil wird in hochwertigen Weißpigmenten verwendet und ist daher auch in großen Mengen von verschiedenen Herstellern erhältlich. Daß WINBURN (1999) Rutil für den gleichen Zweck erfolgreich einsetzte, ist ein weiteres Argument. In der vorliegenden Studie wurde ein Rutil der Firma Kronos International (KRONOS 2220 Titandioxid) benutzt.

Zur Herstellung der Modellmischungen wurden definierte Mengen von Referenzmaterialien abgewogen und in einem Achatmörser manuell homogenisiert. Aufgrund des zum Teil erheblichen Härteunterschiedes einzelner Referenzmaterialien wurde von der Verwendung von Mühlen abgesehen. Die Mengen der Einwaagen wurden so gewählt, daß der Wäagefehler insgesamt 1 Gew.-% nicht überschritt. Flugaschen-Modellmischungen wurden teilweise aus Proben hergestellt, denen definierte Mengen von Referenzmaterialien zugemischt wurden.

Die Quantifizierung der Ungenauigkeiten orientierte sich an den Empfehlungen der EURACHEM (ELLISON et al. 2000). Beim Bewerten der Fehlerquellen erwies sich der Wäagefehler als zu vernachlässigend klein. Zur Ermittlung der analytischen

Ungenauigkeit genügte einfache statistische Auswertungen von Mehrfachanalysen. In der Regel wurde für jede Modellmischung 10 Analysen durchgeführt. In Einzelfällen betrug die Anzahl auch 5 oder 15. Die konkrete Anzahl ist für jede Modellmischung aus den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die analytischen Ungenauigkeiten ergaben sich aus der Abweichung des Mittelwertes der Mehrfachanalysen von Wert der Einwaage und aus der Streuung der einzelnen Analysen um den Mittelwert. Diese Ungenauigkeiten Δx wurden entsprechend (9) berechnet:

$$(9) \quad \Delta x = \sqrt{\sigma^2 + (x_0 - x_M)^2}$$

Δx ... analytische Ungenauigkeit

σ ... Standardabweichung der Mehrfachanalysen

x_0 ... Einwaage

x_M ... Mittelwert der Analysen

6 Ergebnisse

6.1 Quantitative Rietveld-Phasenanalyse von Hochofenschlacken

Die Untersuchungen zu den Hochofenschlacken wurden am IGWuG durchgeführt. LLCR stellte 57 Proben zur Verfügung, eine Gruppe von 10 Proben zu Beginn und weitere 47 zu späteren Zeitpunkten. Die Voruntersuchungen erfolgten daher an Proben der ersten Gruppe. Diese Voruntersuchungen umfaßten Arbeiten zur mikroskopische und röntgenographischen Phasenidentifikation, zu Tests alternativer Quantifizierungsmethoden und zur chemischen Analyse. Die später eingetroffenen Proben wurden hauptsächlich röntgenographisch untersucht. Auf Basis der Ergebnisse der Voruntersuchungen wurden ein System von Modellmischungen entworfen, die dafür notwendigen Phasen synthetisiert und anschließend die Modellmischungen hergestellt. Anhand der Röntgenaufnahmen jener Mischungen wurde eine Steuerdatei für die quantitative Rietveld-Phasenanalyse kreiert und die damit erzielbaren Genauig- und Reproduzierbarkeiten überprüft. Am Ende konnten mit dieser Steuerdatei rund achtzig Prozent der Proben quantifiziert werden.

6.1.1 Voruntersuchungen

Voruntersuchungen sollten helfen, den Rahmen für die Arbeiten zur Entwicklung der Steuerdatei abzustecken. Dazu mußte zuerst der potentielle Phasenbestand festgestellt werden. Des weiteren mußte die Größenordnung des amorphen Anteils abgeschätzt und die Möglichkeiten alternativer Quantifizierungsmethoden getestet werden. Chemische Analysen und thermische Experimente sollten Hinweise auf die Zusammensetzung des amorphen Anteils geben.

6.1.1.1 Röntgen-Pulverdiffraktometrie

Die Röntgenaufnahmen der Proben zeigten einen hohen, nichtlinearen Untergrund. Die Peakhöhen der kristallinen Phasen waren so gering, daß allenfalls die Hauptpeaks einzelner Phasen erkannt werden konnten (vgl. Abb. 12).

Die in allen Proben mit röntgenographisch erkennbaren kristallinen Anteilen auftretende Komponente war Merwinit. Die zweitwichtigste war daneben noch Melilith (Åkermanit-Gehlenit-Mischkristalle). Außerdem waren vereinzelt Reflexe weiterer Phasen. In einem Falle handelte es sich um Quarz. In den anderen Fällen war eine klare Identifikation nicht möglich. Merwinit wurde in 36, Melilith in 18 und weitere Phasen in 4 Proben erkannt. In 15 Proben fand sich kein röntgenographischer Hinweise auf kristalline Phasen. Die Aufnahmen der auskristallisierten Proben zeigten eine von

Melilith dominierte Zusammensetzung mit entweder Diopsid oder Rankinit als gelegentlich nachweisbare Nebenphasen, während Merwinit nicht mehr nachzuweisen war. Ein Vergleich zwischen amorphisierter, originaler und auskristallisierter Probe zeigt, daß die Lage des Maximums des glockenförmigen Untergrundes der amorphen Proben mit der Lage des Melilith-Hauptpeaks in den auskristallisierten Proben übereinstimmt (vgl. Abb. 13). Dies deutet darauf hin, daß in der Nahordnungsstruktur des amorphen Anteils bereits Strukturelemente des Meliliths angelegt sind.

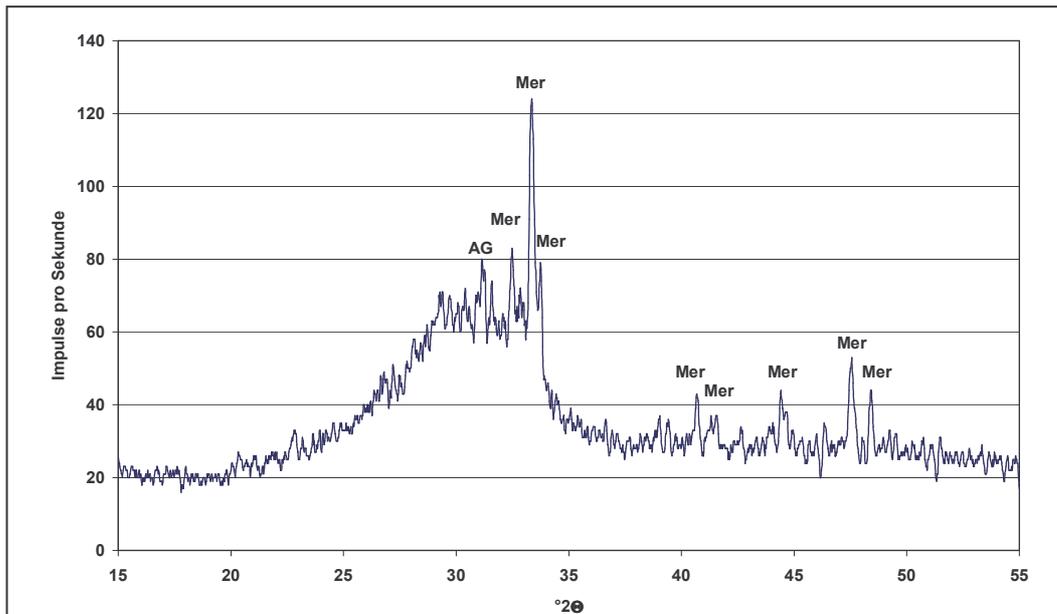


Abb. 12: Diffraktogramm der Probe HS03. Der glockenförmige Untergrundverlauf ist typisch für die Hochofenschlacken. In dieser Probe wurden Melilith (AG) und Merwinit erkannt.

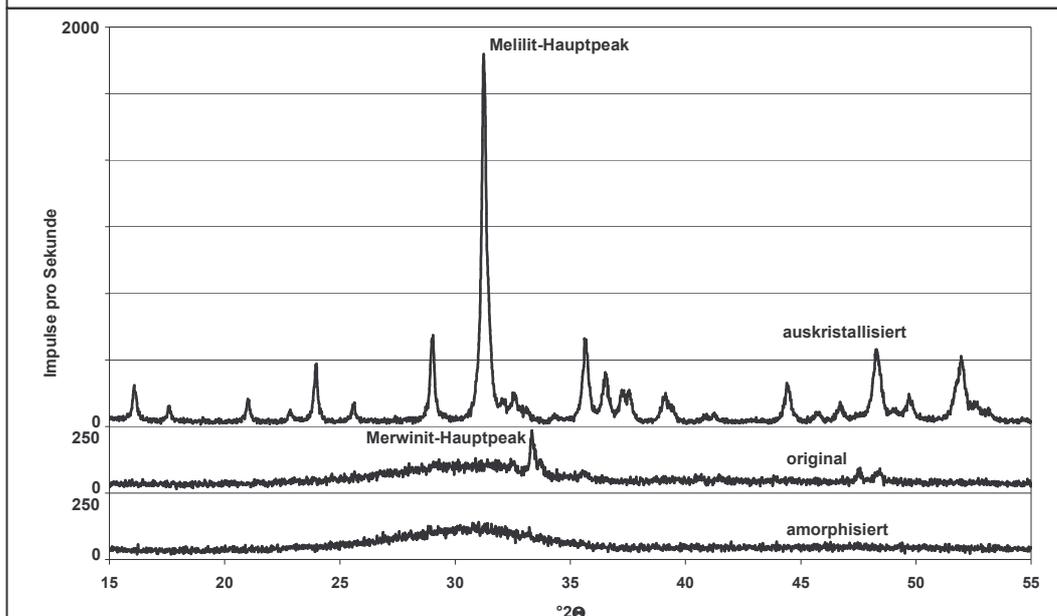


Abb. 13: Diffraktogramme der Probe HS01 im amorphisierten, originalen und auskristallisierten Zustand. In der auskristallisierten Probe ist nur Melilith, in der originalen nur Merwinit zu identifizieren.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es sich die untersuchten Hochofenschlacken im Kern als Dreikomponentensystem, bestehend aus Melilith, Merwinitt und (amorpher) Glasphase, beschreiben läßt. Auf Grund der Zusammensetzung der auskristallisierten Probe wie auch aus der Lage des amorphen Maximums kann die Glasphase als Melilith-Glas aufgefaßt werden.

6.1.1.2 Kathodolumineszenz-, Polarisations- & Rasterelektronenmikroskopie

Die Form der Körner granulierter Hochofenschlacken war ellipsoid- bis kugelförmig oder die unregelmäßig umrandeter Scherben. Auffällig war die klare Unterscheidbarkeit von amorphen und kristallinen Bereichen (vgl. Abb. 14). Die amorphen Bereiche waren unter einfach polarisiertem Licht klar, unter gekreuzten Nicols schwarz und lumineszierten bräunlich. Die kristallinen Bereiche zeigten sich bräunlich grau körnig unter einfach polarisiertem Licht. Unter gekreuzten Nicols zeigte sich der erwartete Wechsel zwischen verschiedenen Grautönen, wenn die Probe gedreht wurde. Die Lumineszenzfarbe bei KL war rosa.

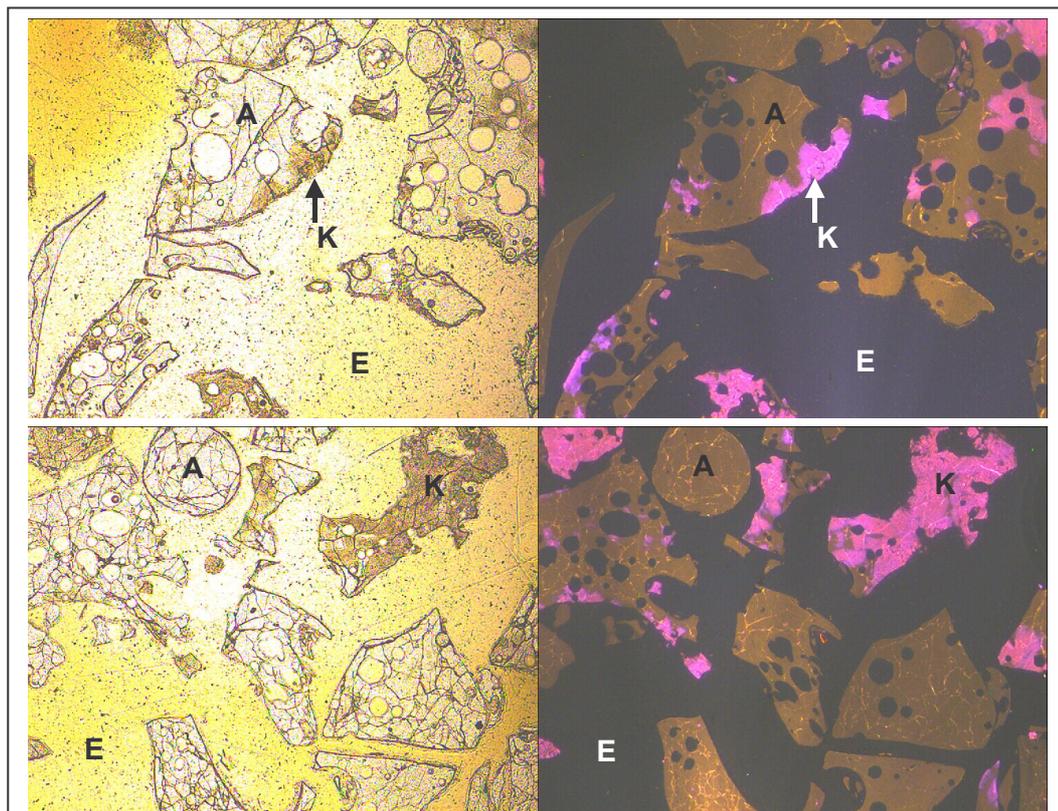
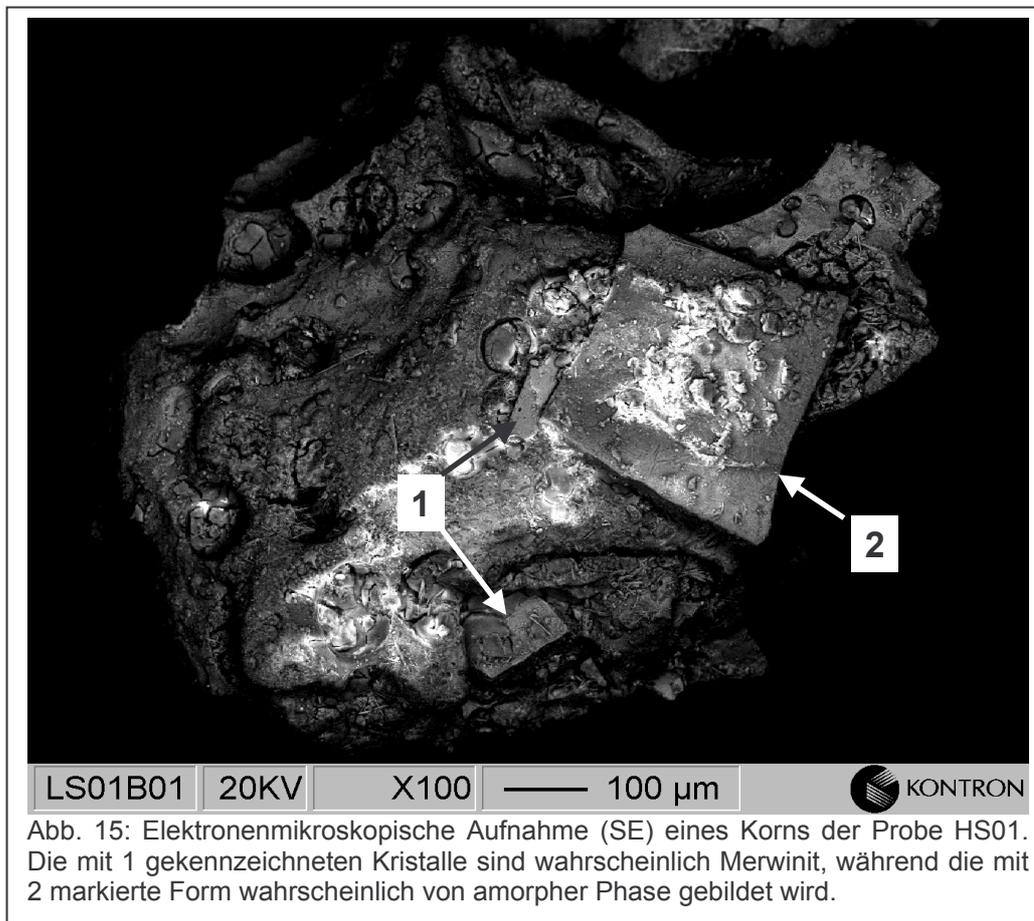


Abb. 14: Zwei Beispiele mikroskopischer Aufnahmen der Probe HS01. Links ist jeweils eine Aufnahme unter einfach polarisiertem Licht dargestellt. Rechts daneben befindet sich die entsprechende KL-Aufnahme. Die scherbenartige Form der Körner ist ebenso gut wie der Kontrast zwischen amorphen (A) und kristallinen (K) Anteilen zu erkennen, das Einbettungsmittel Epoxydharz ist mit E gekennzeichnet.

Die Kristallgrößen erreichten nur in Ausnahmefällen 100µm. Hauptsächlich waren verfilzte Kristallaggregate zu beobachten. Dem entsprechend war eine vollständige Mineralbestimmung mit mikroskopischen Mitteln nicht möglich. Die mit optischen Mitteln bestimmbaren Eigenschaften der vereinzelt größeren Kristalle waren deren säulenförmige bis stengelige Gestalt und die Farblosigkeit. Der Brechungsindex wurde zwischen etwa 1,5 und etwa 1,7 abgeschätzt. Diese Eigenschaften weisen sowohl Melilith als auch Merwinit auf. Eine Unterscheidung zwischen beiden war nicht möglich. Die elektronenmikroskopisch erkennbaren säulenförmigen Kristalle in den Körnern (in Abb. 15 dargestellt) wie auch die EDX-Analysen deuten ebenfalls auf Melilith und/oder Merwinit. Allerdings waren die chemischen Unterschiede innerhalb eines Kornes nicht signifikant, um einen klaren Chemismus der Kristalle bzw. amorphen Anteile angeben zu können. Die EDX-Spektren an den einzelnen Meßpunkten waren dafür zu ähnlich. Nur das Verhältnis Ca:Si ließ gelegentlich auf Merwinit



schließen.

Während eine Unterscheidung zwischen amorph und kristallin mit mikroskopischen Mitteln eindeutig erfolgen konnte, war eine Differenzierung der kristallinen Anteile nicht möglich. Die erkennbaren optischen Eigenschaften bestätigen jedoch die

röntgenographischen: Bei den kristallinen Phasen handelt es sich sehr wahrscheinlich um Melilith und/oder Merwinitt.

6.1.1.3 Chemische Analysen

Die Tatsache, daß die Proben hauptsächlich als Melilith auskristallisieren wie auch die schlechte mikroanalytische (EDX) Unterscheidbarkeit zwischen kristallinen und amorphen Anteilen lassen auf einen melilithischen Chemismus sowohl einer Probe insgesamt wie auch deren amorphen Anteils schließen. Die sollte anhand einiger chemischer Analysen überprüft werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dokumentiert. Die teilweise größeren Abweichungen zwischen den RFA- und ICP-Analysen bei Aluminium und Magnesium sind wahrscheinlich auf die relative Ungenauigkeit der standardlosen RFA zurückzuführen. Herstellerseits wird bei standardloser RFA ein relativer Fehler bis zu 10% insbesondere bei leichten Elementen angegeben.

Tab. 1: Ergebnisse chemischer Analysen der ersten zehn Proben, die ICP-Ergebnisse sind Mittelwerte aus Doppelbestimmungen. Alle Angaben in %, GV ... Glühverlust bei 1100°C. Der Glühverlust von -0,8 kann mit Oxidationsreaktionen erklärt werden. Einige der Schlacken wurden wahrscheinlich nicht trocken genug gelagert, um Hydratationsreaktionen zu verhindern. Der teilweise hohe Glühverlust von bis zu 3,4% resultiert wahrscheinlich aus der Dehydratation.

Probe	Methode	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	GV
HS01	RFA	35,6	0,6	12,4	1,0	0,3	8,6	39,3	0,2	0,5	1,5
	ICP	33,9	0,5	10,5	1,3	0,2	7,5	43,5	n.a.	n.a.	
HS02	RFA	37,7	0,6	11,3	0,7	2,0	9,8	34,9	0,5	2,0	0,4
	ICP	38,2	0,6	9,7	0,8	2,0	8,4	36,0	n.a.	n.a.	
HS03	RFA	37,4	0,2	6,3	0,7	0,4	7,3	43,7	0,4	0,5	3,4
	ICP	38,3	0,2	5,4	0,7	0,4	6,4	47,2	n.a.	n.a.	
HS04	RFA	37,5	0,3	7,9	0,8	0,3	8,5	42,5	0,6	0,7	0,8
	ICP	38,6	0,3	6,6	0,8	0,3	7,1	43,1	n.a.	n.a.	
HS05	RFA	36,7	0,4	7,8	1,1	0,3	7,8	42,9	0,6	0,8	1,6
	ICP	35,7	0,4	6,5	1,1	0,3	6,7	44,1	n.a.	n.a.	
HS06	RFA	35,4	0,9	12,3	0,9	0,5	8,5	40,2	0,5	0,8	0,0
	ICP	36,2	0,8	11,1	1,1	0,4	7,8	39,3	n.a.	n.a.	
HS07	RFA	37,0	0,7	11,1	0,7	2,0	9,6	35,7	0,5	1,9	0,8
	ICP	38,0	0,6	10,6	0,9	2,0	9,1	35,9	n.a.	n.a.	
HS08	RFA	33,9	0,6	13,4	1,0	0,2	8,4	42,4	0,3	0,5	-0,8
	ICP	33,3	0,5	11,1	1,4	0,2	7,0	43,7	n.a.	n.a.	
HS09	RFA	35,2	0,8	11,1	0,7	0,3	10,7	40,1	0,3	0,5	0,3
	ICP	35,5	0,7	10,6	0,7	0,3	10,3	39,3	n.a.	n.a.	
HS10	RFA	36,9	0,5	12,4	1,0	1,8	9,4	34,7	0,5	2,0	0,9
	ICP	38,5	0,4	10,7	1,1	1,8	8,4	33,2	n.a.	n.a.	

RFA- und ICP-Ergebnisse zeigen zum Teil größere Abweichungen. Die größten Abweichungen traten bei Al₂O₃ und CaO auf. Unter Beachtung der relativen Fehler von 2% bei ICP und bis zu 10% bei standardloser RFA eine hinreichende Übereinstimmung.

Es wurde ein interessantes Phänomen beobachtet. Die Proben mit relativ hohen Mangangehalten (MnO um 2%) kristallisieren in rötlich-violetter Farbe aus, die anderen grau. Eine spezielle Mn-Phase konnte in den auskristallisierten Proben jedoch nicht gefunden werden.

Insgesamt bestätigen die Analysen den vermuteten melilithischen Chemismus der Proben.

6.1.1.4 Tests alternativer Quantifizierungsmethoden

Als alternative Quantifizierungsmethoden wurden die mikroskopische Auszählung und die röntgenographische Quantifizierung auf Basis der Untergrundhöhe gewählt. Ziel der Tests war es zum einen, eine Abschätzung des Spektrums amorpher Anteile in den Proben vornehmen zu können. Zum anderen sollten die Methoden in Hinblick auf spätere Vergleiche mit Rietveld-Quantifizierungen charakterisiert werden. Die Pulvermikroskopie und die Quantifizierung über die Untergrundhöhe wurden auf Anregung seitens LLCR durchgeführt. Erfahrungen zeigen, daß bei beiden eine Reproduzierbarkeit von etwa $\pm 5\%$ erreicht wird (WALENTA 2000, persönliche Mitteilung).

Für die vergleichenden Tests wurde die Probe HS01 ausgewählt, da diese im Diffraktogramm und bei ersten mikroskopischen Betrachtungen den scheinbar geringsten amorphen Anteil aufwies. Dies sollte eine Abschätzung des Mindestgehaltes an amorpher Phase ermöglichen. Da viele Diffraktogramme keine Reflexe kristalliner Phasen zeigten, konnte der Maximalgehalt an amorpher Phase mit 100% abgeschätzt.

Dünnschliffmikroskopie

Die Präzision mikroskopischer Auszählungen wird über die Anzahl der auszählenden Punkte bestimmt. Um sichere Angaben im Sub-Prozentbereich zu ermöglichen, wurde für die vergleichenden Untersuchungen 500 Punkte pro Schliff (Präzision $\pm 0,2\%$) gezählt. Um sowohl die Repräsentativität eines Dünnschliffes für die gesamte Probe als auch die Reproduzierbarkeit der Auszählungen beurteilen zu können, wurden sechs Dünnschliffe einer Probe untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Die Reproduzierbarkeit ist mit einer Standardabweichung von $\pm 7,7$ Punkten bzw. $\pm 1,5\%$ gut. Der Dünnschliff 5 scheint ein Ausreißer zu sein. Wenn er aus den statistischen Betrachtungen ausgeschlossen wird, verbessert sich die Standardabweichung auf $\pm 4,2$ Punkte oder $\pm 0,8\%$. Die gute Reproduzierbarkeit trotz des Auftretens eines Ausreißers deutet auf eine hinreichende Repräsentativität eines

Dünnschliffs für die gesamte Probe. Es ist mit einem Quantifizierungsfehler von $\pm 1 \dots \pm 3\%$ zu rechnen.

Tabelle 2: Ergebnisse der Dünnschliffauszählungen für die Probe HS01.
SD...Standardabweichung

Dünnschl.- Nr.	Anzahl der Punkte			Vol.-%	
	gesamt	kristallin	amorph	kristallin	amorph
HS01-1	500	126	374	25,2	74,8
HS01-2	500	129	371	25,8	74,2
HS01-3	500	132	368	26,4	73,6
HS01-4	500	123	377	24,6	75,4
HS01-5	500	110	390	22,0	78,0
HS01-6	500	122	378	24,4	75,6
insgesamt	3000	742	2258	24,7	75,3
SD		7,7	7,7	1,5	1,5

Pulvermikroskopie

Die Quantifizierung mittels Pulvermikroskopie wurde zusätzlich zur Probe HS01 noch an der Probe HS07 durchgeführt. Die Probe HS01 lag als Granulat vor und mußte erst gemahlen werden während Probe HS07 in vorgemahlenen Zustand vorlag und so direkt verwendet werden konnte. Der Vergleich der Ergebnisse beider Proben sollte eventuelle durch das Aufmahlen bedingte Probleme erkennen lassen. Die Ergebnisse können aus Tabelle 3 entnommen werden.

Tab. 3: Ergebnisse der Quantifizierungstest zur Pulvermikroskopie.

Probe	Schätzung	Schätzzahl	amorph (Vol.-%)	kristallin(Vol.-%)
HS01	1	3610	72,2	27,8
	2	3470	69,4	30,6
	3	3720	74,4	25,6
	Mittel	3600	72,0	28,0
	SD	125	2,5	
HS07	1	4340	86,8	13,2
	2	4410	88,2	11,8
	3	4580	91,6	8,4
	Mittel	4443	88,9	11,1
	SD	123	2,5	

Verglichen mit der Dünnschliffauszählung ist die deutlich größere Standardabweichung auffällig. Die gleichen Werte bei den Standardabweichungen für beide Proben zeigen, daß die notwendigen Unterschiede in der Präparation keinen Einfluß auf die Ergebnisse haben. Anhand der Ergebnisse ist auch der eingangs erwähnte Fehler von bis zu $\pm 5\%$ nachvollziehbar. Es ist dabei zu beachten, daß diese

Quantifizierungsmethode von vornherein als Schätzmethode konzipiert ist. Im direkten Vergleich der Ergebnisse beider mikroskopischer Methoden für die Probe HS01 zeigt einen deutlichen Unterschied. Dieser ist wahrscheinlich auf das in Abschnitt 2.3 diskutierte Problem der Überschätzung des kristallinen Anteils bei mikroskopischen Quantifizierungen zurückzuführen. Diese Überschätzung scheint sich bei der Pulvermikroskopie stärker als bei der Dünnschliffmikroskopie auszuwirken.

Quantifizierung anhand der Untergrundshöhe

Zur Bestimmung des amorphen Anteils anhand der Untergrundshöhe von Röntgenbeugungsdaten wurde ein kleiner Winkelbereich ausgewählt ($53,6-54,2^\circ 2\theta$). In diesem Winkelbereich war weder in den originalen noch in den auskristallisierten Proben mit Peaklagen zu rechnen. Die Untergrundshöhe wurde bestimmt, indem die Zählraten der einzelnen Meßpunkte im analysierten Winkelbereich aufsummiert wurden. Das Aufsummieren sollte den Einfluß des statistischen Rauschens minimieren.

Zur Kalibration wurde ein Probenteil amorphisiert und ein anderer auskristallisiert. Mit den Untergrundshöhen für 0% amorph (auskristallisierte Probe) und 100% amorph (amorphisierte Probe) wurde eine Kalibration auf Grundlage des angenommenen linearen Zusammenhangs zwischen Untergrundshöhe und amorphem Gehalte angefertigt. Eine Mischung von definierten Mengen amorphisierter und auskristallisierter Probe wurde genutzt, um die Kalibration zu überprüfen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 wiedergegeben.

Tabelle 4: Test der Untergrundshöhen-Quantifizierung. Die nasse Amorphisierung liefert die besseren Ergebnisse. Bemerkenswert ist die vergleichbare Differenz zwischen den Ergebnissen nasser und trockener Amorphisierung von 4...5%. Dies deutet auf eine ungenügende Amorphisierung hin.

	Amorphisierungstechnik	Kalibration (Untergrundshöhe)		Quantifizierung	
		0% kristallin	100% kristallin	Untergrundshöhe	% kristallin
Testmischung 10% kristallin	trocken	20282	10405	19709	5,8
	naß	20855		19838	9,7
Testmischung 25% kristallin	trocken	20282		18271	20,4
	naß	20855		18199	25,4
originale Probe	trocken	20282		18160	21,5
	naß	20855			25,8

Um eine geeignete Kalibration zu erstellen, mußte ein grundsätzliches Problem gelöst werden. Es galt, eine geeignete Amorphisierungsprozedur zu entwickeln.

Die Abkühlung der Probe kann sowohl "trocken", d.h. an der Luft erfolgen oder "naß", indem die geschmolzene Probe in Wasser ausgegossen wird. Das Problem der trockenen Amorphisierung bestand in einer möglichen Kristallisation des

Probenmaterials bei zu geringer Abkühlungsgeschwindigkeit. Beim nassen Verfahren wurde eine Hydratation befürchtet. Es zeigte sich, daß das nasse Verfahren die besten Ergebnisse liefert, obgleich auch beim trockenen Verfahren im Röntgendiagramm keine kristallinen Bestandteile gefunden werden konnten (vgl. Tab. 4).

Die Untergrundshöhen-Methode ist prinzipiell mit hoher Präzision anwendbar. Die Quantifizierungsfehler sind allerdings wesentlich von der Amorphisierungstechnik anhängig, da diese den Nullpunkt der Kalibration bestimmt. Für die Vergleichsquantifizierungen wurde aufgrund der Ergebnisse die nasse Methode ausgewählt. Sie scheint die besten Ergebnisse zu liefern, generell kann eine vollständige Amorphisierung jedoch nicht in jedem Fall garantiert werden. Es ist in diesem Zusammenhang mit einem Fehler von bis zu $\pm 5\%$ zu rechnen.

6.1.1.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Voruntersuchungen

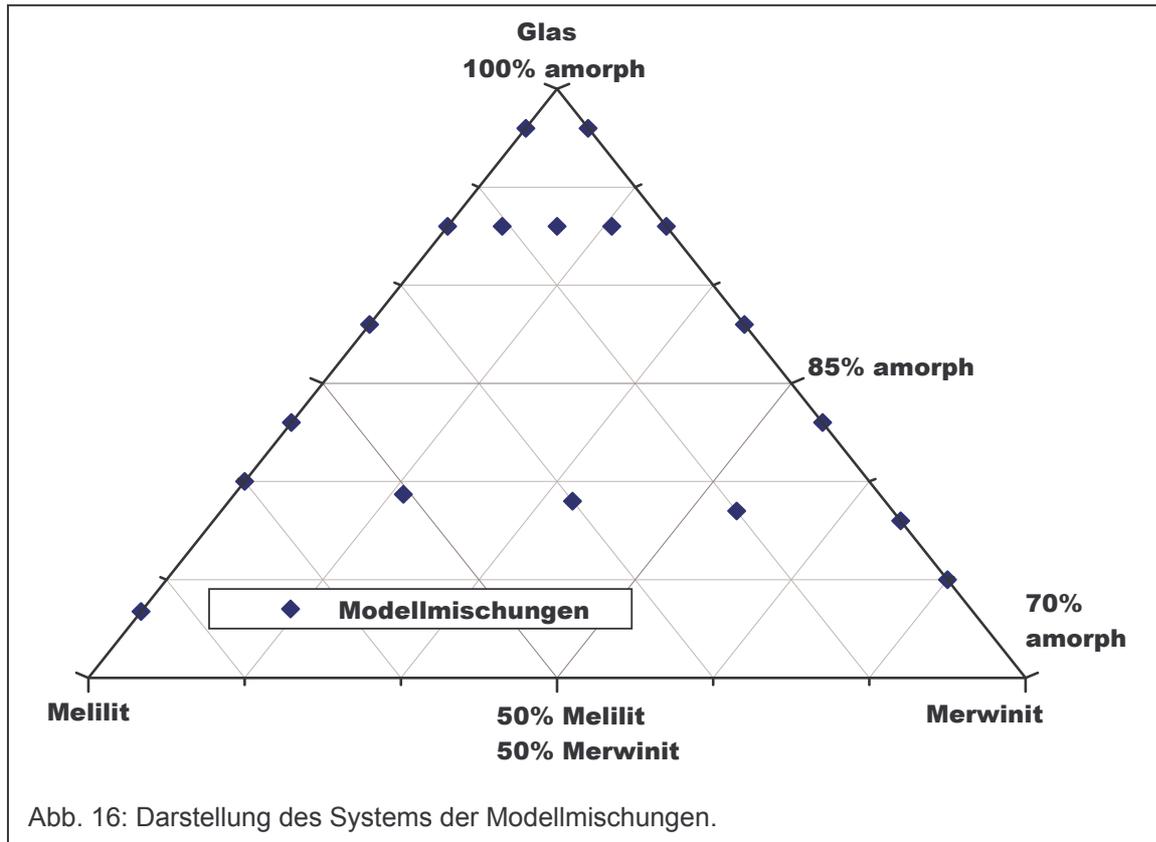
Bei den untersuchten Hochofenschlacken handelt es sich um ein mehr oder weniger reines Dreikomponentensystem. Es besteht aus Melilith, Merwinit und Glasphase. Mit diesem System können etwa 80% der vorliegenden Proben beschrieben werden. Der amorphe Anteil in den Proben liegt wahrscheinlich über 70%. Die chemische Zusammensetzung ist der Proben ist sehr gleichförmig. einzig der MnO-Gehalt zeigt eine signifikante Variation zwischen $<0,5\%$ und 2%.

Die getesteten alternativen Quantifizierungsmethoden zeigen eine unterschiedliche Stärken und Schwächen. Die Untergrundmethode ergibt Gewichtsprozente und kann sehr präzise eingesetzt werden. Für den Einsatz ist jedoch ein enormer Zeitaufwand von mehreren Tagen nötig. Die Dünnschliffmikroskopie kann ebenfalls sehr präzise Ergebnisse liefern. Auch hier muß ein großer Zeitaufwand (1...2 Tage) in Kauf genommen werden. Die Pulvermikroskopie zeigt als Schätzmethode die geringste Genauigkeit. Sie führt dafür jedoch vergleichsweise schnell (innerhalb etwa einer Stunde) zu Ergebnissen. Die Ergebnisse der mikroskopischen Methoden sind nur bedingt mit den röntgenographischen vergleichbar. Mikroskopie liefert Volumenprozente, während die röntgenographischen Methoden Gewichtsprozente ergeben.

Die Entwicklung der Rietveld-Anwendung kann anhand von Modellmischungen aus Melilith, Merwinit und Glas im Bereich von maximal 30% kristallinen Anteils vorgenommen werden. Der Vergleich der Proben-Quantifizierungen mit den verschiedenen Methoden kann erhebliche Unterschiede in den absoluten Werten zeigen. Allerdings sollte die Ergebnisse gleiche Tendenzen erkennen lassen.

6.1.2 Quantifizierung von Modellmischungen

Es wurde ein System von Modellmischungen entworfen, daß sowohl für binäre (Glas und eine kristalline Phase) als auch ternäre (Glas und beide kristalline Phasen) Quantifizierungen einen weiten Konzentrationsbereich der beteiligten Komponenten aufweist (vgl. Abb. 16). Die konkreten Zusammensetzungen können aus den folgenden Abschnitten entnommen werden. Um die Quantifizierungen statistisch abzusichern wurde jede Mischung fünf- bis fünfzehnmal präpariert und gemessen.



6.1.2.1 Quantifizierung binärer Mischungen

Die Quantifizierung binärer Modellmischungen verfolgte zwei Ziele. Zum einen sollten die gewählten Strukturvorschläge für die einzelnen Phasen getestet und zum anderen die theoretischen Annahmen bestätigt werden.

Melilith

Das Beugungsdiagramm von Melilith wird im für die Quantifizierung verwendeten Winkelbereich vom [2,1,1] Peak bei $31,5^\circ 2\theta$ stark dominiert. Für die Rietveld-Verfeinerung bedeutet das eine Problem. Wenn Melilith in geringen Anteilen vorliegt, werden die restlichen Peaks vom Untergrund überlagert (vgl. Abb. XY?). Eine

Strukturverfeinerung im strengen Sinne ist dann nicht mehr möglich. Außerdem besteht bei Melilith-freien Mischungen und Proben die Gefahr, daß wegen des Rauschens ein scheinbarer Melilithgehalt berechnet wird.

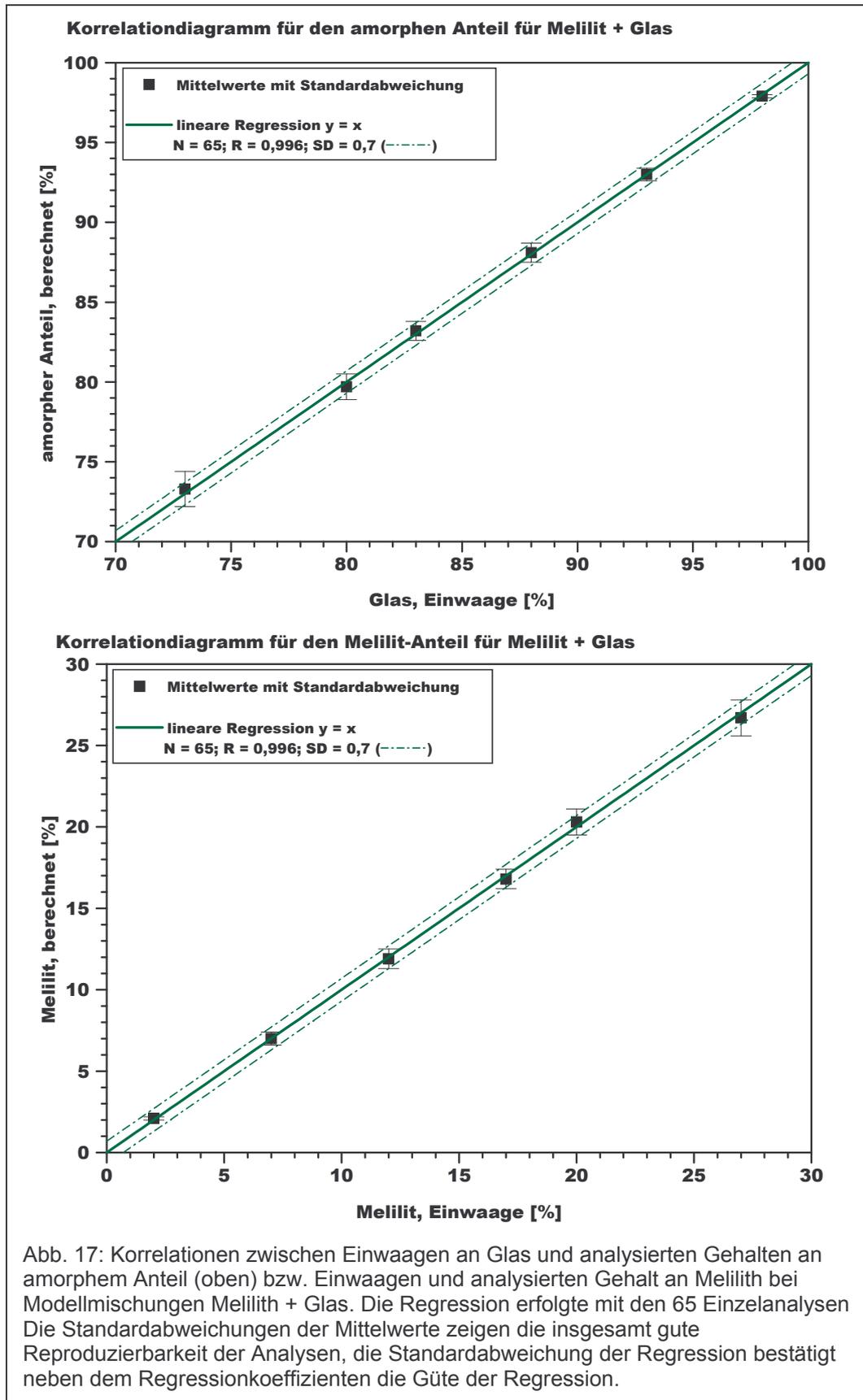
Für die Beschreibung des Untergrundes erwies sich ein Polynom mit 12 Koeffizienten am geeignetsten. Um eine gute Stabilität (Reproduzierbarkeit) der Quantifizierung zu erreichen und gleichzeitig die mögliche Mischkristallbildung erfassen zu können, wurden die zur Verfeinerung freigegebenen Gitterkonstanten entsprechend der in DEER ET AL. (1997b) dokumentierten Werte begrenzt. Zur Verfeinerung wurden ferner der Skalierungsfaktor und die Kristallitgröße freigegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle AI des Anhanges dokumentiert und in Tabelle 5 Zusammengefaßt.

Tabelle 5: Zusammenfassung der Quantifizierung der Melilith+Glas-Referenzmischungen, n...Anzahl der Präparationen/Messungen, Mittel...Mittelwert der n Messungen, SD...Standardabweichung.

Referenzmischung		n		Quantifizierung mit TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils	
Glas (%)	Melilith (%)			Rutil (%)	Melilith (%)	R _{wp}	Amorph (%)	Melilith (%)
98,0	2,0	5	Mittel	91,7	8,3	12,838	97,9	2,1
			SD	0,4	0,4	0,331	0,1	0,1
93,0	7,0	15	Mittel	77,2	22,8	13,956	93,0	7,0
			SD	0,9	0,9	1,034	0,4	0,4
88,0	12,0	10	Mittel	66,7	33,3	14,910	88,1	11,9
			SD	1,1	1,1	0,930	0,6	0,6
83,0	17,0	10	Mittel	58,7	41,3	15,281	83,2	16,8
			SD	0,9	0,9	0,679	0,6	0,6
80,0	20,0	15	Mittel	54,0	46,0	15,781	79,7	20,3
			SD	1,0	1,0	0,738	0,8	0,8
73,0	27,0	10	Mittel	47,2	52,8	16,417	73,3	26,7
			SD	1,0	1,0	0,667	1,1	1,1

Die Tabelle 5 zeigt, daß die Quantifizierung erfolgreich durchgeführt werden konnte. Bemerkenswert sind außerdem die relativ konstante, geringe Standardabweichung der TOPAS-Quantifizierungen und die Zunahme der R_{wp}-Werte mit steigendem kristallinem Gehalt. Die R_{wp}-Werte widerspiegeln bei höheren amorphen Gehalten fast ausschließlich das Rauschen und die Untergrundsanpassung.

Die konstanten, geringen Standardabweichungen deuten auf einen allgemein gültigen Verfeinerungsansatz mit guter Reproduzierbarkeit. Dies zeigt sich auch in der linearen Korrelation zwischen eingewogenen und analysierten amorphen bzw. kristallinen Anteilen. Die Standardabweichungen der linearen Regressionen beträgt $\pm 0,7\%$ bei Regressionskoeffizienten von 0,996 (vgl. Abb. 17).



Merwinit

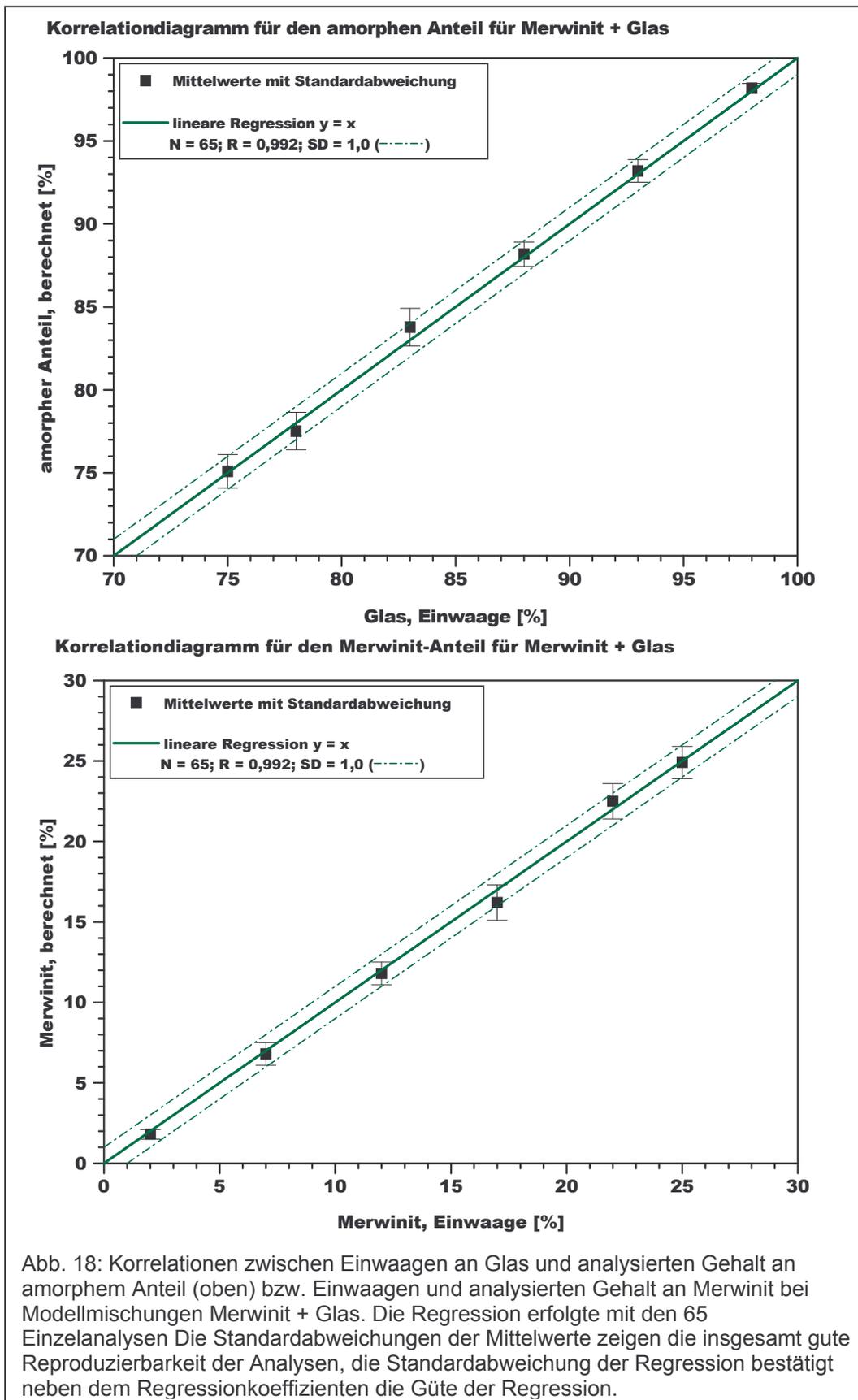
Merwinit hat zwischen 32,5...34° eine Gruppe von vier relativ starken Peaks ([-4,0,2], [0,1,3], [4,1,1] & [0,2,0]). Dies sollte eine gute Verfeinerung und damit eine gute Quantifizierung auch bei geringen Merwinitgehalten ermöglichen. Bei Merwinit-freien Mischungen und Proben sollten keine scheinbaren Gehalte berechnet werden, da ein Rauschen in der Form eines Merwinit-Signals unwahrscheinlich ist. Allerdings sind die Peakhöhen geringer als die des Melilith-Hauptpeaks. Deswegen war mit einer vergleichsweise ungenaueren Quantifizierung zu rechnen.

Wie auch für Melilith erwies sich ein 12-Koeffizienten-Polynom für die Beschreibung des Untergrundes am geeignetsten. Da eine Mischkristallbildung nicht zu erwarten war, konnten die Gitterkonstanten in engen Grenzen ($\pm 0,02\text{\AA}$) gehalten bzw. die Achsenwinkel fixiert werden. Zur Verfeinerung wurden ferner der Skalierungsfaktor und die Kristallitgröße freigegeben (ebenfalls wie bei Melilith). Die Ergebnisse sind in Tabelle AII des Anhanges dokumentiert und in Tabelle 6 Zusammengefaßt.

Tabelle 6: Zusammenfassung der Quantifizierung der Merwinit+Glas-Referenzmischungen, n...Anzahl der Präparationen/Messungen, Mittel...Mittelwert der n Messungen, SD...Standardabweichung.

Referenzmischung		n		Quantifizierung mit TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils	
Glas (%)	Merwinit (%)			Rutil (%)	Merwinit (%)	R _{wp}	Amorph (%)	Merwinit (%)
98,0	2,0	5	Mittel	92,8	7,2	14,872	98,2	1,8
			SD	1,1	1,1	0,469	0,3	0,3
93,0	7,0	15	Mittel	77,8	22,2	14,852	93,2	6,8
			SD	1,7	1,7	0,705	0,7	0,7
88,0	12,0	10	Mittel	66,9	33,1	15,850	88,2	11,8
			SD	1,3	1,3	1,230	0,7	0,7
83,0	17,0	10	Mittel	59,6	40,4	15,790	83,8	16,2
			SD	1,7	1,7	0,978	1,1	1,1
78,0	22,0	15	Mittel	51,5	48,5	15,730	77,5	22,5
			SD	1,3	1,3	0,945	1,1	1,1
75,0	25,0	10	Mittel	48,9	51,1	16,387	75,1	24,9
			SD	1,0	1,0	1,234	1,0	1,0

Es gelten prinzipiell die Aussagen, wie sie für Glas+Melilith getroffen werden konnten. Die R_{wp}-Werte sind hauptsächlich auf das Rauschen und die Untergrundanpassung bedingt. Die Standardabweichungen zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Quantifizierung. Allerdings zeigt sich bei der 83% amorphen Mischung eine Ausnahme. Hier scheint eine ungenügende Homogenisierung der Mischung nach der Zugabe des Rutil vorzuliegen. Auch bei Merwinit zeigte sich eine hervorragende lineare Regression mit einem Regressionskoeffizienten von 0,992 und einer Standardabweichung von $\pm 1,0\%$ (vgl. Abb. 18).



6.1.2.2 *Quantifizierung ternärer Mischungen*

Nach erfolgreicher Quantifizierung binärer Mischungen wurden die Steuerdateien kombiniert. Mit der neuen Steuerdatei wurde das vollständige Set an Modellmischungen durchgerechnet. Da das Drei-Komponenten-System das endgültige Modell für die betrachteten Hochofenschlacken darstellt, bilden die Ergebnisse dieses Abschnittes die Basis für die Beurteilung der Rietveld-Verfeinerung als Methode zur Routine-Quantifizierung von Hochofenschlacken. Von besonderer Bedeutung sind hierbei die Abschätzungen zu Nachweis- und Bestimmungsgrenzen. Genauigkeiten und Reproduzierbarkeiten der kristallinen Komponenten sollten sich nur geringfügig von denen im vorhergehenden Abschnitt unterscheiden. Da sich der amorphe Gehalt sich aus dem Verhältnis von Standard und kristallinem Anteil ergibt und die Zahl der kristallinen Phasen verdoppelt wurde, sollten sich Genauigkeit und Reproduzierbarkeit für die Bestimmung des amorphen Anteils maximal halbieren.

Wie bereits im vorigen Abschnitt erwähnt ist die Verfeinerung bei geringen Gehalten kristalliner Anteile problematisch, da dann nur wenige Peaks mit geringen Intensitäten zur Verfügung standen. Dieses Problem ist in Abbildung 19 ersichtlich. Die Berechnung des amorphen Anteils führt bei hohen amorphen Gehalten zu einer virtuellen Erhöhung von Genauigkeit und Reproduzierbarkeit. Es galt also zu klären, ob dies problematische Verfeinerungen ausgleichen und damit eine hinreichend zuverlässige Quantifizierung ermöglichen kann.

Quantitative Rietveld-Analyse von Hochofenschlacken und Flugaschen
Ergebnisse

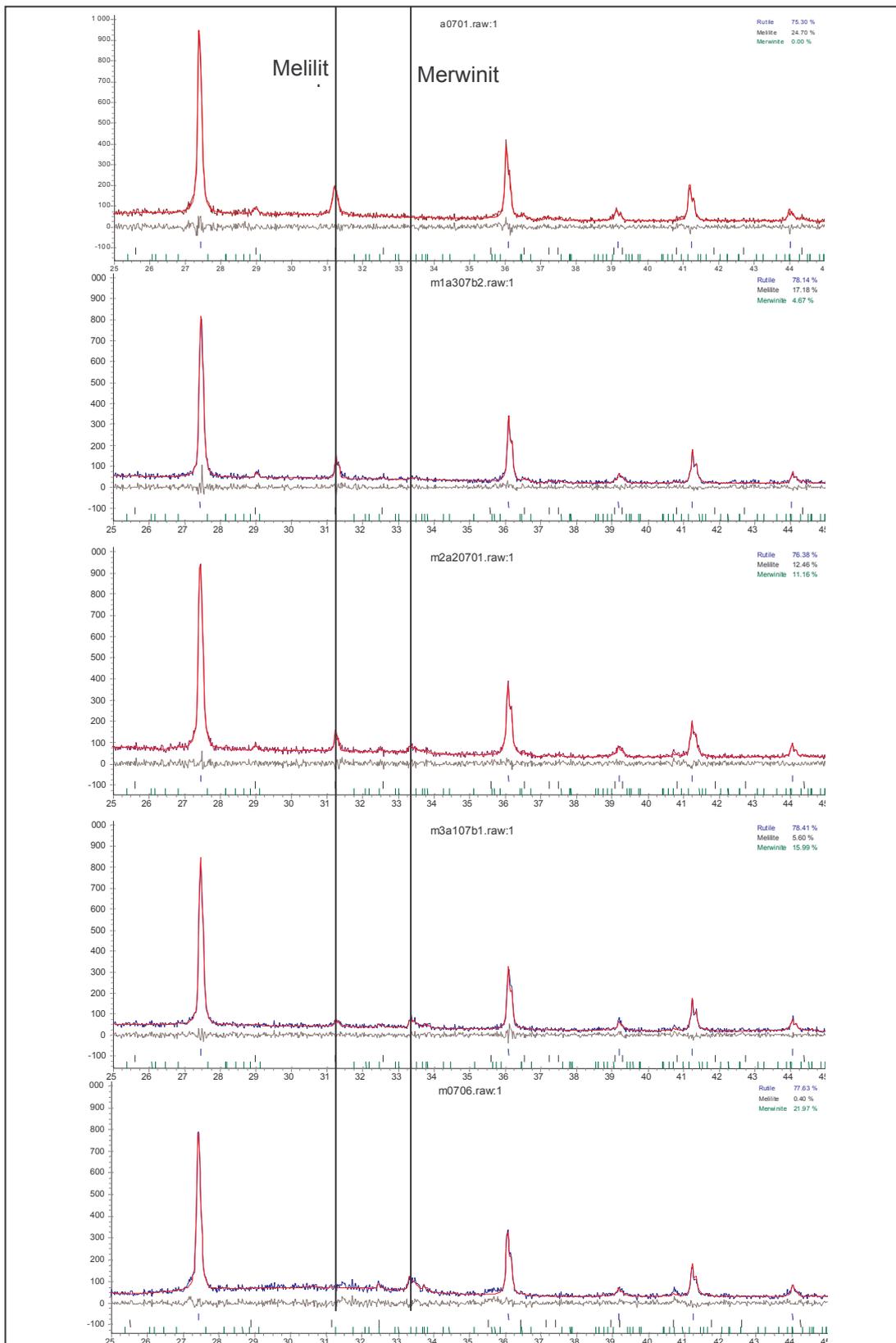


Abb. 19: Grafische Darstellung einer Serie von Verfeinerungen von Modellmischungen mit 93% amorphem Anteil (von oben nach unten: 7% Melilith, 5,2% Melilith + 1,8% Merwinit, 3,5% Melilith + 3,5% Merwinit, 1,8% Melilith + 5,2% Merwinit und 7% Merwinit). Die gleichbleibende Peakgruppe ist das Signal des internen Standards (Rutil).

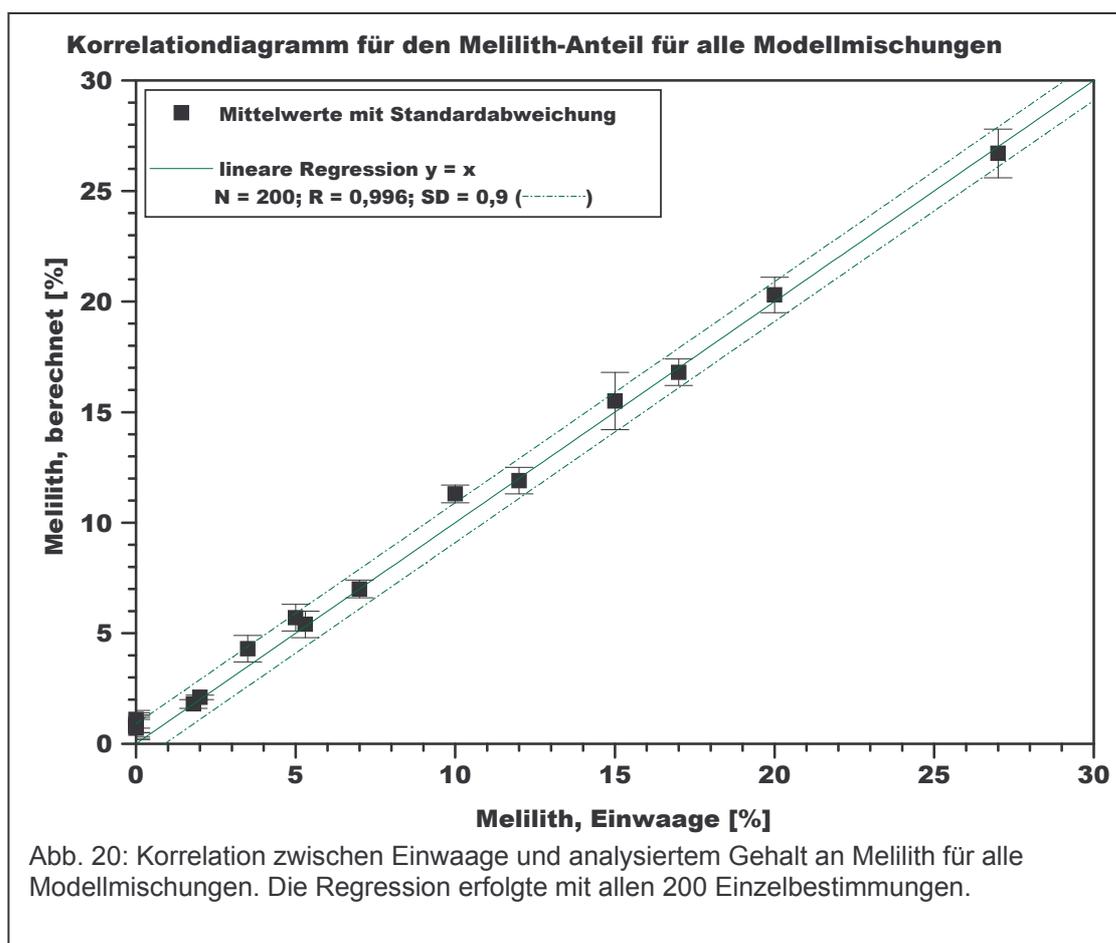
Die Werte der Einzelbestimmungen bei hohen amorphen Gehalten zeigen erhebliche Schwankungen in den Rietveld-Quantifizierungen (vgl. Abb. 19 und Tabellen AII bis AIV im Anhang). Die Endergebnisse nach der Berechnung des amorphen Anteils zeigen erheblich geringere Schwankungen, wie in Tabelle 7 ersichtlich ist.

Tabelle 7: Zusammenfassung der Quantifizierung der Melilith+Merwinith+Glas-Referenzmischungen, n...Anzahl der Präparationen/Messungen, Mittel...Mittelwert der n Messungen, SD...Standardabweichung.

Referenzmischung				Quantifizierung mit TOPAS				Berechnung des amorphen Anteils			
Amorph (%)	Melilith (%)	Merwinith (%)	n		Rutil (%)	Melilith (%)	Merwinith (%)	R _{wp}	Amorph (%)	Melilith (%)	Merwinith (%)
98,0	0,0	2,0	5	Mittel	88,5	4,2	7,3	14,732	96,9	1,1	2,0
				SD	2,1	1,6	1,0	0,440	0,6	0,4	0,3
	2,0	0,0	5	Mittel	91,8	8,2	0,0	12,837	97,9	2,1	0,0
				SD	0,4	0,4	0,0	0,332	0,1	0,1	0,0
93,0	0,0	7,0	15	Mittel	75,6	2,6	21,8	14,759	92,3	0,8	6,9
				SD	2,1	1,6	1,7	0,733	0,9	0,5	0,7
	1,8	5,3	10	Mittel	77,4	6,0	16,6	14,963	93,0	1,8	5,1
				SD	1,6	0,7	2,1	0,287	0,6	0,2	0,8
	3,5	3,5	15	Mittel	75,3	13,5	11,2	14,410	92,1	4,3	3,6
				SD	2,3	1,7	1,4	0,974	0,9	0,6	0,5
	5,3	1,8	10	Mittel	77,1	17,4	5,5	15,525	92,9	5,4	1,7
				SD	1,5	1,8	2,0	0,925	0,6	0,6	0,6
	7,0	0,0	15	Mittel	77,2	22,7	0,1	13,956	93,0	7,0	0,0
				SD	0,9	0,9	0,1	1,034	0,3	0,4	0,0
88,0	0,0	12,0	10	Mittel	65,1	2,4	32,5	15,768	87,2	0,9	11,9
				SD	1,7	1,1	1,3	1,277	0,9	0,4	0,7
	12,0	0,0	10	Mittel	66,5	33,2	0,3	14,905	88,0	11,9	0,1
				SD	1,1	1,1	0,3	0,926	0,6	0,6	0,1
83,0	0,0	17,0	10	Mittel	58,5	1,7	39,9	15,719	83,0	0,7	16,2
				SD	1,6	1,2	1,8	0,951	1,1	0,5	1,1
	17,0	0,0	10	Mittel	58,6	41,3	0,1	15,281	83,2	16,8	0,0
				SD	0,9	0,9	0,2	0,679	0,7	0,6	0,1
80,0	20,0	0,0	15	Mittel	54,0	46,0	0,0	15,781	79,7	20,3	0,0
				SD	1,0	1,0	0,0	0,739	0,8	0,8	0,0
79,5	15,0	5,5	10	Mittel	54,3	35,1	10,6	14,826	79,8	15,5	4,7
				SD	2,4	1,8	1,2	0,671	1,8	1,3	0,7
79,0	10,0	11,0	15	Mittel	52,6	24,9	22,5	15,388	78,5	11,3	10,2
				SD	0,7	0,7	0,9	0,829	0,6	0,4	0,5
78,5	5,0	16,5	10	Mittel	52,3	12,6	35,1	14,955	78,2	5,7	16,0
				SD	2,2	0,9	1,6	0,813	1,9	0,6	1,3
78,0	0,0	22,0	15	Mittel	50,6	1,7	47,8	15,636	76,6	0,8	22,5
				SD	1,5	1,2	1,3	0,968	1,4	0,6	1,2
75,0	0,0	25,0	10	Mittel	48,0	1,7	50,3	16,307	74,2	0,8	25,0
				SD	0,9	0,6	1,1	1,228	0,9	0,3	1,0
73,0	27,0	0,0	10	Mittel	47,2	52,8	0,0	16,417	73,3	26,7	0,0
				SD	1,0	1,0	0,1	0,667	1,0	1,1	0,0

Quantifizierung von Melilith

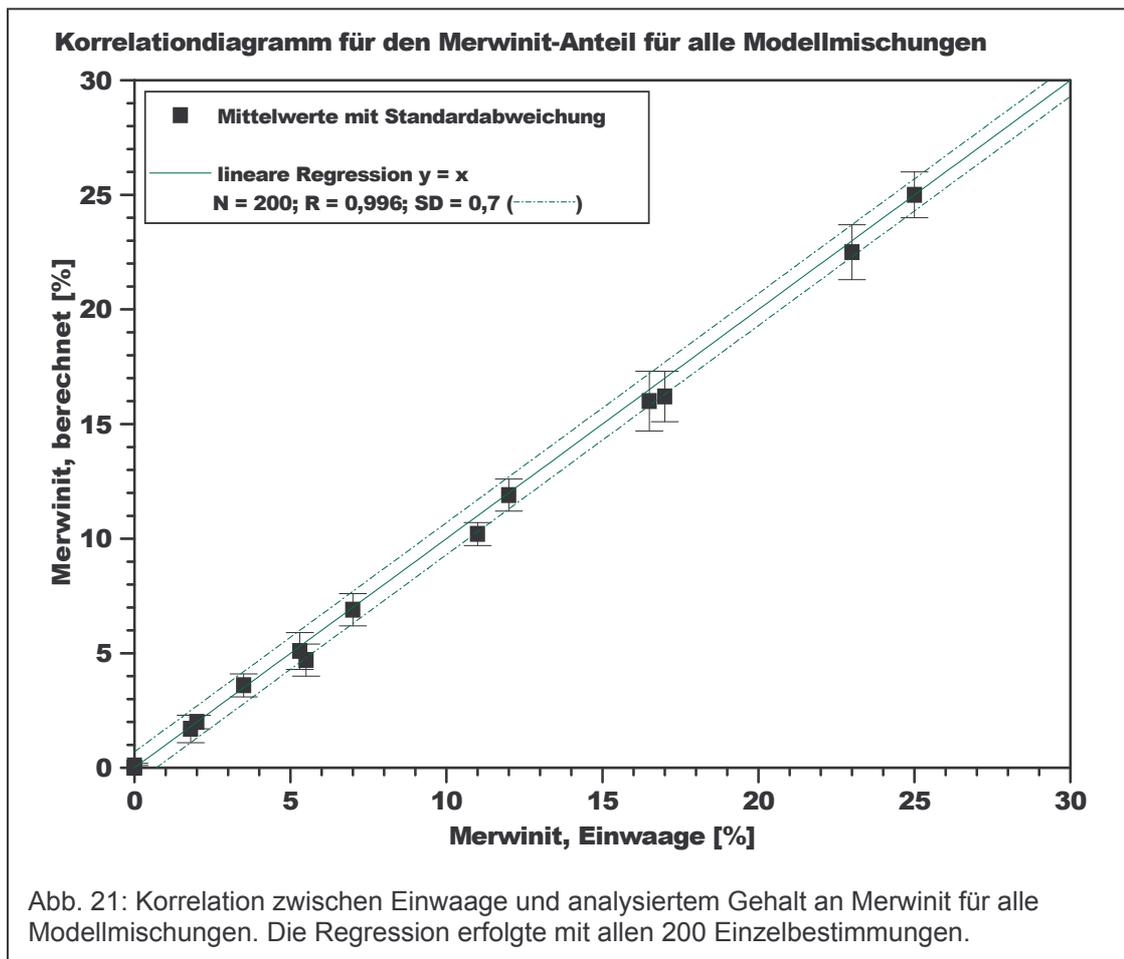
Die Mehrfachbestimmungen von Melilith zeigen eine mittlere Standardabweichung von $\pm 0,6\%$ (zufälliger Fehler) wie auch bereits bei der Quantifizierung von binären Mischungen. Die Korrelation zwischen erwarteten und analysierten Werten ist mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,996 sehr gut (vgl. Abb. 20). Die Standardabweichung der linearen Regression (systematischer Fehler) beträgt mit $\pm 0,9\%$ nur wenig mehr gegenüber $\pm 0,7\%$ bei binären Mischungen. Der Standardfehler der Melilithquantifizierung kann somit auf rund $\pm 1,2\%$ abgeschätzt werden.



Ein Standardfehler von über einem Prozent zeigt, daß die Ergebnisse nicht mit Dezimalstellen angegeben werden sollten. Dementsprechend runden sich Standard-, systematischer und zufälliger Fehler auf jeweils $\pm 1\%$. Der zufällige Fehler zeigt, daß die Nachweisgrenze für Melilith etwa 1% beträgt. Die Bestimmungsgrenze kann mit 2% angegeben werden.

Quantifizierung von Merwinit

Bei Merwinit beträgt die mittlere Standardabweichung bei den Mehrfachbestimmungen $\pm 0,5\%$ (zufälliger Fehler) und ist damit $0,3\%$ geringer als bei der Quantifizierung von binären Mischungen. Die Korrelation zwischen erwarteten und analysierten Werten mit einem Korrelationskoeffizienten von $0,996$ (vgl. Abb. 21) und die Standardabweichung der linearen Regression (systematischer Fehler) mit $\pm 0,7\%$ sind ebenfalls geringer als bei den binären Mischungen. Dies erklärt sich aus der nunmehr erheblich größeren Zahl an Einzelmessungen und dem damit verbundenen geringeren Einfluß von Ausreißern auf Mittelwertbildung und Regression. Der Standardfehler der Merwinitquantifizierung beträgt rund $\pm 1,1\%$. In Abbildung 21 ist eine abnehmende Reproduzierbarkeit der Ergebnisse mit zunehmendem Merwinit-Gehalt erkennbar. Dies ist die Entsprechung zur virtuellen Erhöhung der Reproduzierbarkeit bei der Bestimmung des amorphen Anteils.

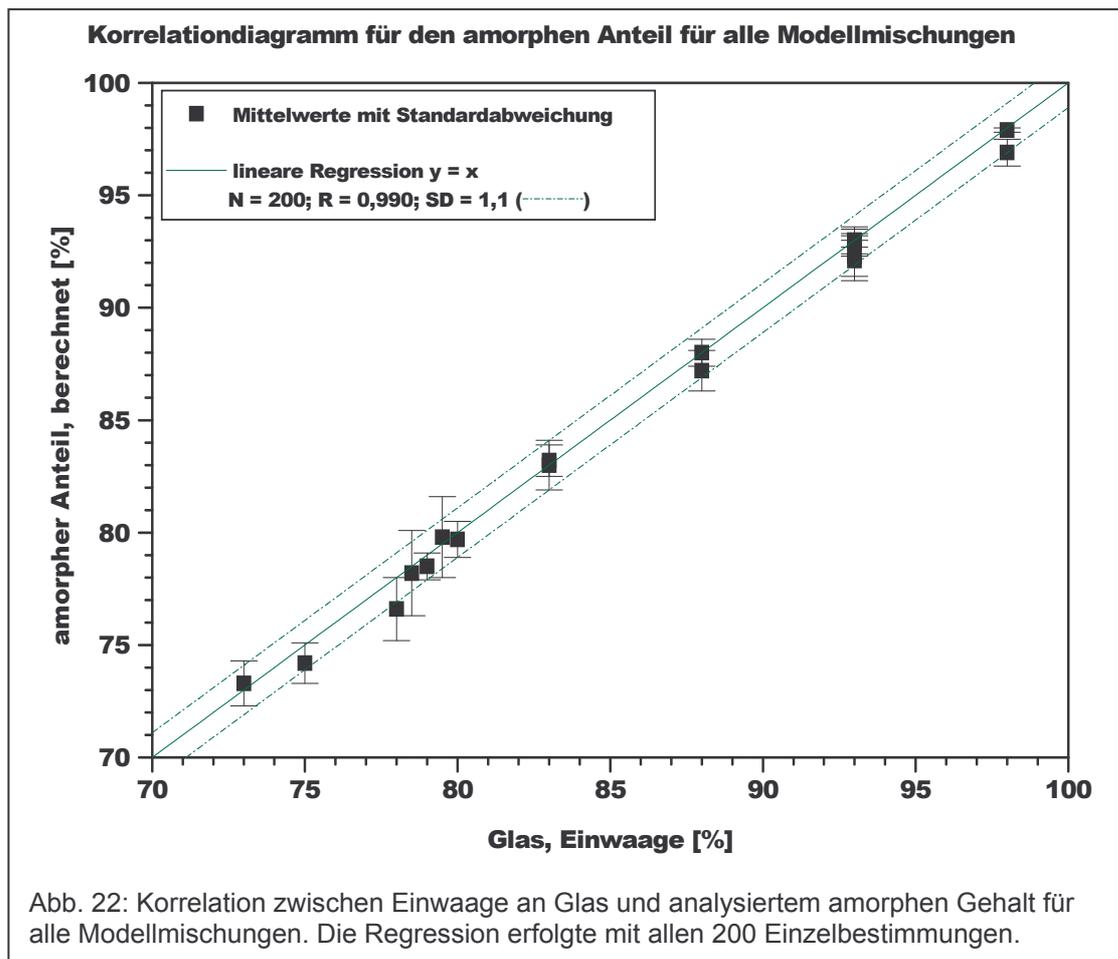


Auch bei Merwinit erscheint eine Ergebnisangabe mit Dezimalstellen nicht angebracht. Die gerundeten Standard-, systematischer und zufälliger Fehler sind dann

wie bei Melilith mit jeweils $\pm 1\%$. Nachweis- und Bestimmungsgrenze entsprechen mit 1% bzw. 2% ebenso den Werten für Melilith.

Quantifizierung amorpher Anteile

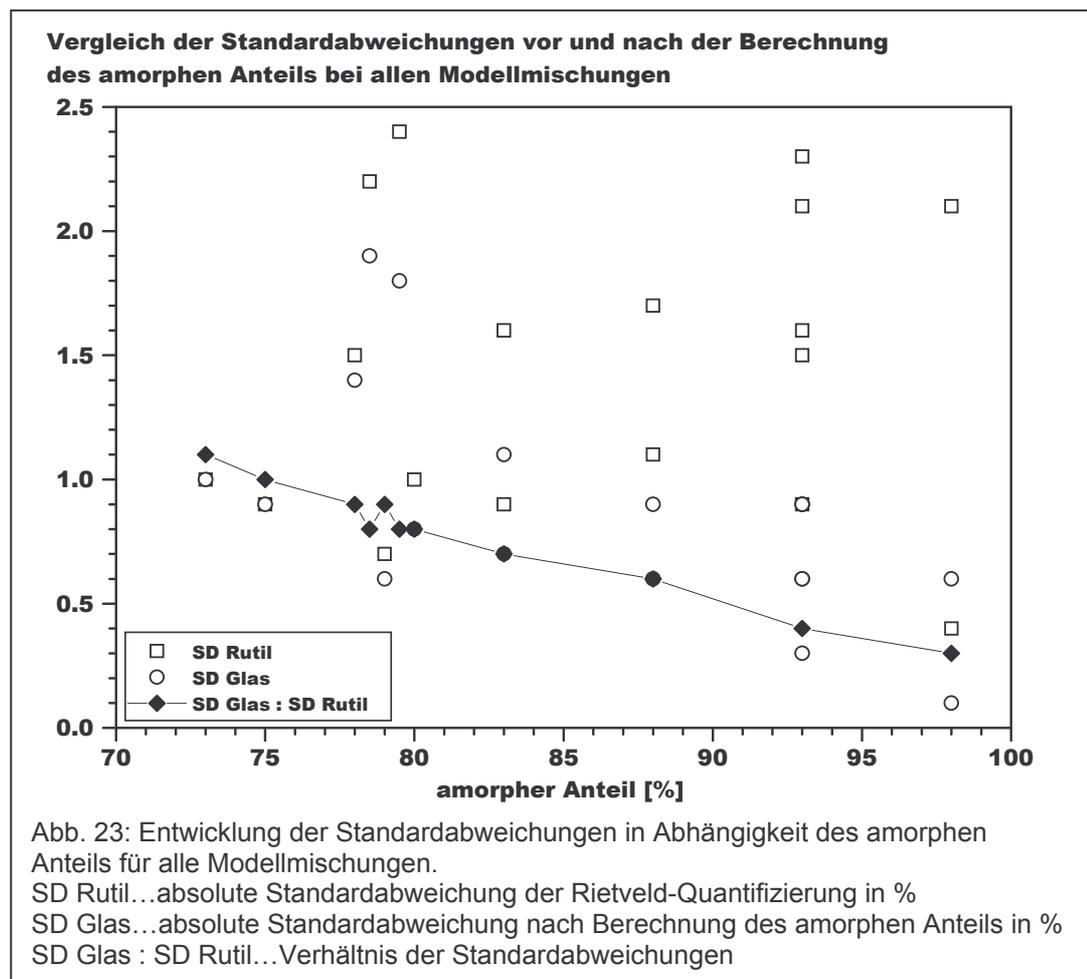
Die Mehrfachbestimmungen der amorphen Anteile weisen eine mittlere Standardabweichung von $\pm 0,9\%$ auf. Die Korrelation zwischen erwarteten und analysierten Werten ist mit einem Korrelationskoeffizienten von 0,990 gut (vgl. Abb. 22). Die lineare Regression weist eine Standardabweichung von $\pm 1,1\%$ auf. Bei Betrachtung der Streuungen der Einzelwerte erscheint eine großzügigere Fehlerabschätzung sinnvoll. In die Berechnung der amorphen Anteile geht die Summe der Rietveld-Quantifizierungen der kristallinen Phasen ein. Entsprechend können die Fehler bei der Bestimmung amorpher Anteile auf Basis der Fehler der Bestimmung der kristallinen Bestandteile erfolgen. Demzufolge wird der zufällige Fehler $\pm 1,0\%$ (Wurzel aus der Summe der zufälligen Fehler von Melilith und Merwinit), der systematische Fehler mit $\pm 1,3\%$ (Wurzel der entsprechenden Fehler-Summe) und der Standardfehler mit $\pm 1,5\%$ (Wurzel der entsprechenden Fehler-Summe) abgeschätzt.



Auch bei der Quantifizierung amorpher Anteile sind Zahlenangaben mit Dezimalstellen nicht sinnvoll. Dementsprechend runden sich Standard-, systematischer und zufälliger Fehler auf jeweils $\pm 1\%$ und Standardfehler $\pm 2\%$. Aufgrund des generell hohen amorphen Anteils brauchen keine Angaben zu Nachweis- und Bestimmungsgrenzen gemacht werden.

Betrachtet man die Standardabweichungen der Mehrfachbestimmungen bei den Rietveld-Quantifizierungen des Standards, so stellt man eine zufällige Streuung zwischen $\pm 0,5\%$ und $\pm 2,5\%$ fest. Die Standardabweichungen nach der Berechnung des amorphen Anteils nehmen mit steigendem amorphem Anteil ab, was der theoretischen Vorhersage entspricht. Das Verhältnis der Standardabweichungen amorph zu Standard verringert sich von ca. 1,1 bei 72% amorphem Anteil auf etwa 0,3 bei 98% amorphem Anteil (vgl. Abb. 23).

Das bedeutet, die Quantifizierungsmethode wird mit zunehmendem amorphem Anteil unempfindlicher gegenüber zufälligen Fehlern.



6.1.3 Quantifizierung der Proben

Neben den Mehrfachanalysen von Modellmischungen wurden auch einige Proben wiederholt analysiert. Die Modellmischungen dienen der Entwicklung und Beurteilung der Quantifizierungsmethode selbst. Anhand der Proben sollten die Eignung von Probenvorbereitung/Präparation und Meßbedingungen überprüft werden.

Drei Proben wurden einmal präpariert und wiederholt analysiert. Die Unterschiede in den Ergebnissen dieser Wiederholungsmessungen spiegeln den Einfluß der Meßbedingungen auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Quantifizierungsmethode wieder. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8 dokumentiert. Die Quantifizierungen der einzelnen Komponenten differieren um maximal 1%. Die Differenzen liegen in der Größenordnung der mit den Modellmischungen ermittelten systematischen Fehler. Die gewählten Meßbedingungen sind daher auch für Analysen von Proben geeignet.

Tabelle 8: Ergebnisse von Mehrfachmessungen einmal präparierter Proben.

Probe	Nummer der Messung	amorph (%)	Melilith (%)	Merwinit (%)
HS01	1	77	1	22
	2	78	0	22
	3	78	0	22
	4	78	1	22
	5	78	0	22
	6	78	0	22
	7	78	0	22
HS05	1	94	1	5
	2	95	1	4
HS07	1	98	1	1
	2	99	1	0

18 zufällig ausgewählte Proben wurden mehrfach präpariert und analysiert. Die hierbei auftretenden Differenzen in den Ergebnissen zeigen die Eignung der Probenvorbereitung und Präparation. Die Differenz zwischen höchstem und niedrigstem ermitteltem Gehalt von 2% übersteigt nicht die geschätzten Standardfehler von $\pm 1\%$ für die Bestimmung der kristallinen Komponenten und $\pm 2\%$ für die Bestimmung amorpher Anteile, wie der Tabelle 9 entnommen werden kann. Darüber hinaus wurde die Probe HS01 nach entsprechender Anleitung von mehreren Personen präpariert und analysiert. Auch bei diesem Test übersteigen die Unterschiede nicht die geschätzten Standardfehler (vgl. Tab. 10).

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Quantifizierungsmethode in die Praxis übertragen werden kann.

Tabelle 9: Ergebnisse von Analysen mehrfach präparierter Proben, n...Nummer der Präparation.

Probe	n	amorph (%)	Melilith (%)	Merwinit (%)	Probe	n	amorph (%)	Melilith (%)	Merwinit (%)
HS01	1	78	0	22	HS15	1	100	0	0
	2	77	0	23		2	98	1	1
	3	78	0	22	HS21	1	97	0	3
	4	76	0	24		2	96	1	3
	5	77	0	23	HS25	1	90	0	10
	6	77	0	23		2	89	1	10
	7	77	0	23	HS29	1	94	1	5
	8	77	0	23		2	95	1	4
	9	78	0	22	HS34	1	100	0	0
	10	78	0	22		2	99	1	0
HS05	1	94	1	5	HS52	1	99	1	0
	2	96	1	3		2	100	0	0
HS07	1	98	1	1	HS53	1	100	0	0
	2	99	1	0		2	99	1	0
	3	99	1	0	HS54	1	98	1	1
HS10	1	99	1	0		2	100	0	0
	2	98	1	1	HS55	1	97	3	0
HS12	1	97	0	3		2	98	2	0
	2	97	1	2	HS56	1	99	1	0
HS13	1	99	1	0		2	99	1	0
	2	98	1	1	HS57	1	99	0	1
HS14	1	99	0	1		2	98	1	1
	2	98	0	1					

Tabelle 10: Ergebnisse von Analysen der Probe HS01 verschiedener Präparatoren.

Präparator	amorph (%)	Melilith (%)	Merwinit (%)
1	77	0	23
2	77	0	23
3	76	0	24
4	76	0	24

Nach Feststellung der praktischen Anwendbarkeit der Quantifizierungsmethode wurden alle Proben analysiert. Diese Analysen wurden in einem simulierten Anwendungsfall durchgeführt. Dazu wurde auf einem Computer TOPAS BBQ und Quant-X zur Analyse von Hochofenschlacken eingerichtet. Anschließend erfolgte die kontinuierliche Quantifizierung der gemessenen 57 Proben. Die Abbildung 24 zeigt eine Momentaufnahme dieses Versuches. In den Proben schwankt der amorphe Gehalt zwischen 72% und 100%, der Melilithanteil zwischen 0% und 10% und der Merwinitanteil zwischen 0% und 23%. Die einzelnen Ergebnisse können der Tabelle A VI im Anhang entnommen werden.

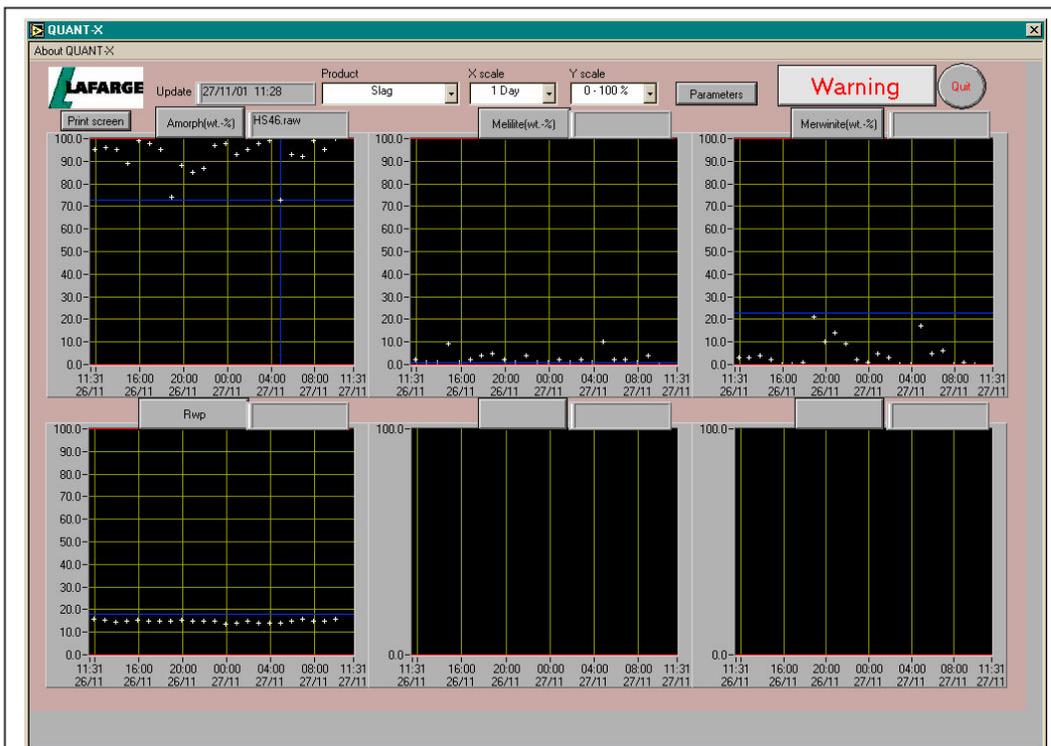


Abb. 24: Momentaufnahme der simulierten Routine-Anwendung der Rietveldmethode zur Quantifizierung von Hochofenschlacken. In den oberen Fenstern sind die Gehalte dargestellt. Das Fenster unten links zeigt die R_{wp} -Werte. Das mittlere und rechte untere Fenster wurden im Versuch nicht verwendet.

Um die Übertragbarkeit zu testen, wurde ein Ringversuch durchgeführt, an dem sich vier verschiedene Labors beteiligten. Die Labors waren unterschiedlich ausgestattet. Ein Labor, das LLCR verfügte über zwei Diffraktometer (Siemens D5000 und ein Philips X'Pert Pro mit X'celerator). Bei den drei weiteren Labors waren ein Rigaku, ein Siemens D500 und ein weiteres X'Pert Pro mit X'celerator installiert. Die Labors verfügten bereits über die notwendige Software. Die Geräteparameter wurden aus bereits erprobten Steuerdateien für Zement und Klinker übernommen. Für den Ringversuch wurden jeweils Standard, eine Schlackeprobe, eine adaptierte Steuerdatei und eine kurze schriftliche Anleitung versendet. Die Ergebnisse kamen per E-Mail zurück. Ursprünglich war dann eine Fehleranalyse (unterschiedliche Präparation, Meßbedingungen o.ä.) und ein zweiter Durchgang vorgesehen. Es zeigt sich, daß die Übereinstimmung der Ergebnisse bereits im ersten Durchgang sehr gut ausfiel (vgl. Tab. 11), auf den zweiten Durchgang wurde daraufhin verzichtet.

Tabelle 11: Ergebnisse zur Quantifizierung der Probe HS52 im Ringversuch.

HS52	LLCR D5000	LLCR X'pert Pro	Labor 2 X'pert Pro	Labor 3 Rigaku	Labor 4 D500
amo	97,6	97,6	97,6	97,4	97,6
mer	1,8	1,8	1,7	2,0	1,8
mel	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6

6.1.4 Ausblick auf die "Virtual standard method"

Die Verwendung eines inneren Standards zur Quantifizierung amorpher Anteile führt zu zwei Fehlerquellen im praktischen Einsatz. Probe und Standard müssen eingewogen werden. Das Einwiegen ist mit einem Wägefehler verbunden. Nach dem Einwiegen muß die Mischung aus Standard und Probe homogenisiert werden. Wenn sich die Korngrößen und -formen sowie die Härten von Standard und Probe stark unterscheiden, ist eine vollständig homogene Mischung wahrscheinlich nicht zu erzielen. Die Verwendung der "Virtual standard method" nach WALENTA ET AL. (2001) ermöglicht die Vermeidung beider Fehlerquellen. Das Grundprinzip dieser Methode besteht in der Verwendung eines äußeren Standards, der zur Quantifizierung mit der Rietveldmethode als inner Standard behandelt wird. Dazu werden Standard und Probe separat unter gleichen Bedingungen gemessen. Die Röntgen-Beugungsdaten werden anschließend mathematisch überlagert. Das Summen-Diffraktogramm einer solchen virtuellen Mischung entspricht nicht direkt dem einer realen Mischung. Da jedoch die Menge des verwendeten Standards wie bei realen Mischungen konstant ist, kann das Ergebnis der Rietveld-Quantifizierung kalibriert werden. Dieses Verfahren wurde mit einigen Modellmischungen getestet. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Quantifizierungen mit internem Standard und mit der "Virtual standard method" vergleichend wiedergegeben. Der Vergleich läßt beide Methoden gleichwertig erscheinen.

Tab. 12: Vergleich von Quantifizierungen mit internem Standard und mit der "Virtual standard method". Referenz...Zusammensetzung der Modellmischung (Soll-Werte), IS...Analyse mit internem Standard, VSM...Analyse mit der "Virtual standard method", SD...Standardabweichung auf Basis von 15 Messungen, alle Werte in %

	amorph		Melilith		Merwinit	
	Gehalt	SD	Gehalt	SD	Gehalt	SD
Referenz	93,0	-	7,0	-	0,0	-
IS	93,0	0,3	7,0	0,4	0,0	0,0
VSM	93,0	0,3	7,0	0,3	0,1	0,1
Referenz	93,0	-	0,0	-	7,0	-
IS	92,3	0,9	0,8	0,5	6,9	0,7
VSM	92,1	1,2	1,0	0,5	7,0	0,9
Referenz	80,0	-	20,0	-	0,0	-
IS	79,7	0,8	20,3	0,8	0,0	0,0
VSM	80,2	0,4	19,7	0,4	0,0	0,0
Referenz	78,0	-	0,0	-	22,0	-
IS	76,6	1,4	0,8	0,6	22,5	1,2
VSM	77,3	1,2	0,6	0,4	22,1	1,0

6.2 Quantitative Rietveld-Phasenanalyse von Flugaschen

Die Untersuchungen an den Hochofenschlacken zeigten die grundsätzliche Eignung der Rietveldmethode für Routine-Bestimmungen des quantitativen Phasenbestandes amorpher Materialien. WINBURN (1999) konnte mit der Rietveldmethode Flugaschen exemplarisch quantifizieren. Das in jener Arbeit vorgestellte Protokoll zur Durchführung der Quantifizierung ist jedoch aus folgenden zwei Gründen nicht für einen Einsatz in industrieller Umgebung geeignet: Erstens kann das Winburn-Verfahren mehrere Stunden benötigen. Zweitens erfordert das Winburn-Verfahren Benutzer-eingriffe in die Steuerdatei am Beginn jeder Verfeinerung. Diese Interaktion verhindert eine Automation des Verfahrens. Es galt also, das für Hochofenschlacken entwickelte Verfahren auf Flugaschen zu adaptieren und gegebenenfalls zu verbessern. Die angestrebte Verbesserung bestand in der Anwendung der "Virtual standard method", da diese von wissenschaftlich nicht geschulten Personal einfach einzusetzen ist und einen geringeren präparativen Aufwand erfordert, als die Verwendung eines inneren Standards.

Die Untersuchungen zu den Flugaschen wurden am IGWuG und am LLCR durchgeführt. Seitens LLCR wurden 149 Proben zur Verfügung gestellt. Die ersten 23 Proben wurden am IGWuG untersucht, die weiteren 126 am LLCR. Darüber hinaus waren am IGWuG drei zertifizierte Flugaschen-Standardmaterialien des National Institute of Standards and Technology (NIST) vorhanden, welche bereits von WINBURN (1999) mit der Rietveldmethode quantifiziert wurden.

Auf Basis der Phasenidentifikation der ersten 23 Proben wurden synthetische Flugaschen als Modellsystem für die Adaption der Rietveldmethode zur quantitativen Phasenanalyse von Flugaschen hergestellt. Nach qualitativer Analyse der weiteren 126 Proben wurde das System von Modellmischungen erweitert. In der aktuellen Fassung sind 15 kristalline Flugasche-Phasen in der Steuerdatei berücksichtigt. Die Adaption der Rietveldmethode erfolgte parallel für die Verwendung eines inneren Standards und für die "Virtual standard method". Dazu wurden die Mischungen erst pur gemessen, danach der Standard hinzugegeben und anschließend erneut geröntgt. Dieses Vorgehen ermöglichte einen direkten Vergleich beider Verfahren.

6.2.1 Voruntersuchungen

Flugaschen sind eine sehr heterogene Stoffgruppe. Sie zeigen eine hohe Diversität sowohl in ihrer chemischen wie auch in ihrer Phasenzusammensetzung. Sie stehen noch am Anfang ihrer Verwendung als Zementrohstoff.

Die Materialeigenschaften werden durch die chemische und die Phasenzusammensetzung bestimmt. Während die chemische Zusammensetzung die prinzipielle Möglichkeit von Reaktionen bestimmt, gibt die Phasenzusammensetzung Auskunft über die Wahrscheinlichkeit von chemischen Reaktionen. Außerdem bestimmt der Phasenbestand physikalische Eigenschaften wie beispielsweise Dichte und Härte. Demzufolge ist für die Beurteilung von Flugaschen als potentieller Zementrohstoff die quantitative Kenntnis von chemischer und Phasenzusammensetzung essentiell.

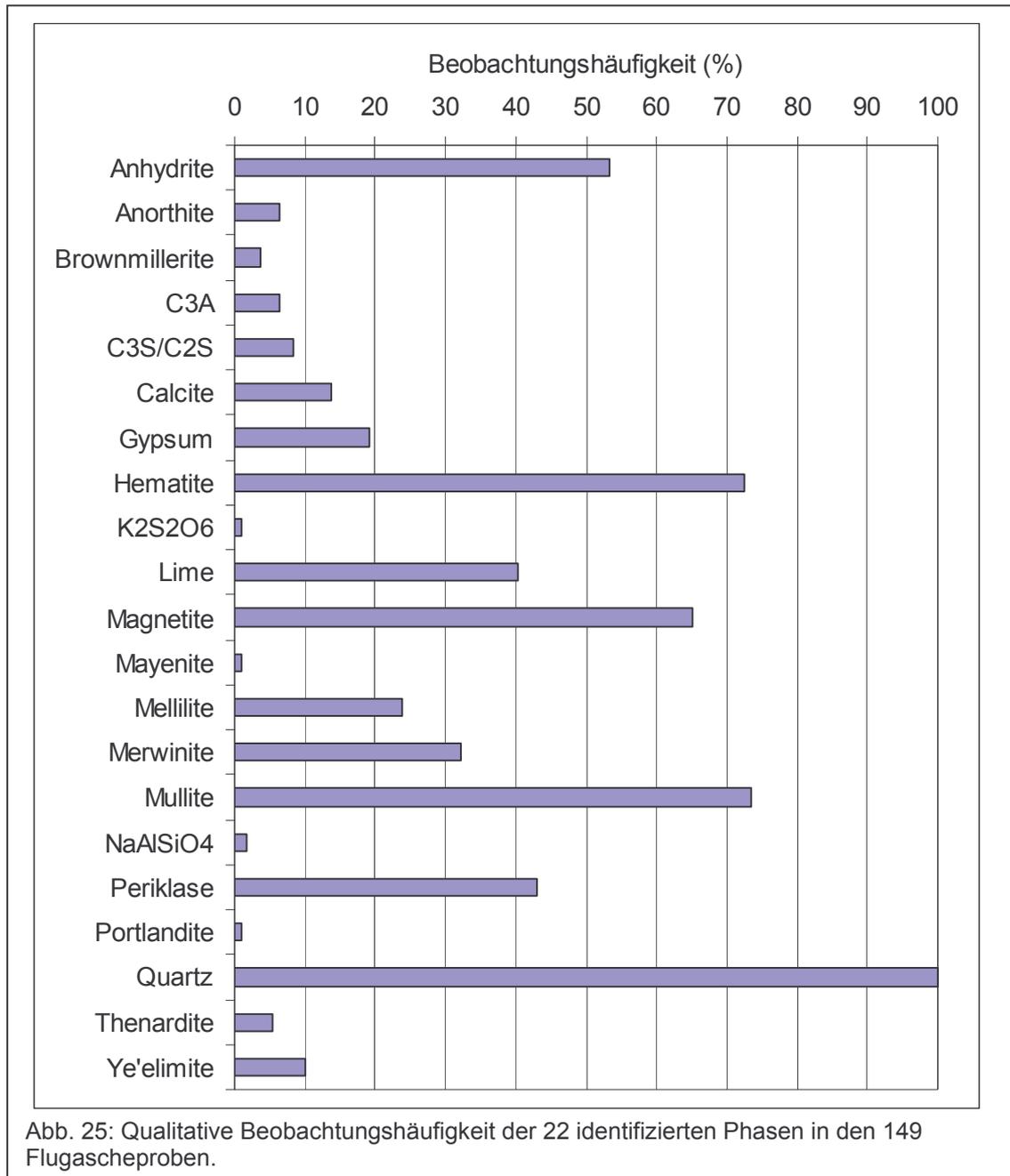
Nachdem anhand der relativ einfachen Stoffklasse der Hochofenschlacken die prinzipielle Eignung der Rietveldmethode zur quantitativen Phasenanalyse im industriellen Umfeld nachgewiesen werden konnte, soll diese Methode als mittel zur Beurteilung von Flugaschen weiterentwickelt werden. Zielstellung ist also, ein phasenanalytisches Werkzeug bereitzustellen, welches in Kombination mit weiteren Methoden sowohl in Forschungseinrichtungen wie auch in Produktionsbetrieben zur Beurteilung von Flugaschen eingesetzt werden kann.

Grundlage für die Anpassung der Rietveldmethode ist die qualitative Kenntnis des möglichen Phasenbestandes. Dazu wurden insgesamt 149 verschiedene Proben und vier zertifizierte Referenzmaterialien des NIST (Zertifikat für chemische Zusammensetzung) untersucht. Von dieser großen Anzahl waren zu Beginn der Arbeiten nur 23 verfügbar. Deshalb erfolgte zuerst eine Anpassung aufgrund dieser 23 Proben. Im weiteren Verlauf wurde das Modellsystem kontinuierlich erweitert und an den jeweiligen Erkenntnisstand angepaßt. Begleitend zur qualitativen Phasenanalyse wurden die Proben auch chemisch mittels RFA analysiert. Zur Kontrolle der adaptierten Rietveldmethode dienten Vergleiche mit Untersuchungen von MCCARTHY ET AL. (1988) und WINBURN (1999) an den oben erwähnten NIST Standardproben.

6.2.1.1 *Qualitative Phasenanalysen*

Es konnten folgende 22 Phasen in den Proben und NIST Standards identifiziert werden: Anhydrit, Brownmillerit, Dikaliumdithionat, Dikalziumsilikat, Freikalk, Gips, Hämatit, Kalzit, Kalziumfeldspat (wahrscheinlich Anorthit), Magnetit, Mayenit, Melilith, Merwinit, Mullit, Natriumaluminiumsilikat, Periklas, Portlandit, Quarz, Thenardit, Trikalziumaluminat, Trikalziumsilikat und Ye'elimite. In vielen Fällen verhinderten der hohe Untergrund und Peaküberlagerungen die Klärung der Frage, um welche Modifikation es sich handelt. Besonders der Nachweis von C3S erwies sich als problematisch. Einige Proben, in denen eindeutig C3S nachgewiesen werden konnten, wurden später als Portlandzement-Flugasche-Gemische identifiziert. Als unreine Proben wurden sie nicht weiter verwendet. In den verbleibenden Proben konnte auf Grund des Peakmusters entweder nur C2S oder C2S möglicherweise gemischt mit C3S bestätigt

werden. Die in den einzelnen Proben identifizierten Phasen sind in der Tabelle A VII im Anhang dokumentiert.



Die bedeutendsten Phasen sind nach den qualitativen Beobachtungen (vgl. Abb. 25) Quarz, Mullit, Eisenoxide (Hämatit, Magnetit) und Kalziumsulfate (insbesondere Anhydrit). Dies entspricht dem typischen Phasenbestand von Aschen der ASTM Klasse „F“ (ASTM C618-92a).

Neben der Phasenidentifikation wurde auch die Lage des amorphen „Signals“ bei den Proben ermittelt. Dazu wurde der Verlauf des Untergrundes bestimmt. Die Form des dem amorphen Anteil zugeordneten entarteten Peaks wurde mit einer Gaußkurve angenähert. Die Lage des Maximums der angenäherten Gaußkurve konnte dann als Lage des amorphen „Signals“ angegeben werden. Tabelle 13 zeigt die Ergebnisse dieser Analysen.

Tabelle 13: Lage des amorphen „Signals“ (in °2 θ) in Flugascheproben.

Probe	Lage										
FA001	24,3	FA028	30,3	FA055	31,1	FA082	24,9	FA109	23,1	FA136	24,5
FA002	23,7	FA029	23,8	FA056	31,0	FA083	30,7	FA110	22,4	FA137	28,4
FA003	23,1	FA030	24,1	FA057	31,0	FA084	30,6	FA111	24,5	FA138	28,0
FA004	29,9	FA031	23,7	FA058	25,9	FA085	28,8	FA112	23,5	FA139	24,2
FA005	29,7	FA032	30,3	FA059	25,1	FA086	28,7	FA113	24,5	FA140	28,6
FA006	30,3	FA033	30,9	FA060	31,7	FA087	24,4	FA114	22,7	FA141	23,4
FA007	27,8	FA034	30,4	FA061	32,3	FA088	25,1	FA115	22,4	FA142	24,1
FA008	27,5	FA035	28,4	FA062	32,2	FA089	30,0	FA116	23,3	FA143	24,2
FA009	23,1	FA036	26,2	FA063	32,1	FA090	29,9	FA117	24,8	FA144	27,6
FA010	30,9	FA037	23,1	FA064	32,6	FA091	28,9	FA118	23,1	FA145	22,8
FA011	23,3	FA038	29,8	FA065	30,2	FA092	29,0	FA119	30,1	FA146	23,6
FA012	24,5	FA039	23,5	FA066	30,6	FA093	28,0	FA120	24,8	FA147	24,4
FA013	30,6	FA040	24,0	FA067	24,7	FA094	30,8	FA121	23,5	FA148	24,5
FA014	29,0	FA041	25,5	FA068	29,4	FA095	30,1	FA122	26,0	FA149	32,0
FA015	30,6	FA042	28,7	FA069	30,3	FA096	24,6	FA123	24,4		
FA016	30,5	FA043	30,6	FA070	27,5	FA097	29,3	FA124	32,4		
FA017	31,5	FA044	30,2	FA071	28,6	FA098	30,5	FA125	29,0		
FA018	23,5	FA045	22,7	FA072	30,4	FA099	23,2	FA126	25,4		
FA019	23,1	FA046	27,2	FA073	30,5	FA100	22,2	FA127	24,3		
FA020	24,0	FA047	28,9	FA074	30,0	FA101	25,2	FA128	22,8		
FA021	31,0	FA048	29,7	FA075	24,3	FA102	25,2	FA129	23,9		
FA022	25,6	FA049	25,9	FA076	29,5	FA103	24,0	FA130	24,0		
FA023	24,2	FA050	29,6	FA077	29,1	FA104	23,0	FA131	24,8		
FA024	30,6	FA051	28,7	FA078	28,6	FA105	23,4	FA132	24,5		
FA025	23,1	FA052	23,3	FA079	28,9	FA106	23,3	FA133	29,8		
FA026	30,1	FA053	24,9	FA080	28,6	FA107	22,7	FA134	25,4		
FA027	31,5	FA054	31,1	FA081	24,5	FA108	23,2	FA135	24,4		

Anhand der Phasenidentifikation können zwei Typen von Flugaschen unterschieden werden. Ein Typ besteht aus Aschen eines Systems von 6 kristallinen Phasen (Anhydrit, Gips, Hämatit, Magnetit, Mullit und Quarz). Dieser Typ zeigt ein amorphes Signal zwischen 22°2 θ und 28°2 θ . Der zweite Typ ist durch komplexere Phasenzusammensetzungen gekennzeichnet. Diese können jede der 15 Phasen umfassen. Meist sind die auffälligsten Phasen Melilith, Merwinit, Quarz, Thenardit und/oder Trikalziumaluminat. Der Typ zwei zeigt ein amorphes Signal zwischen 28°2 θ

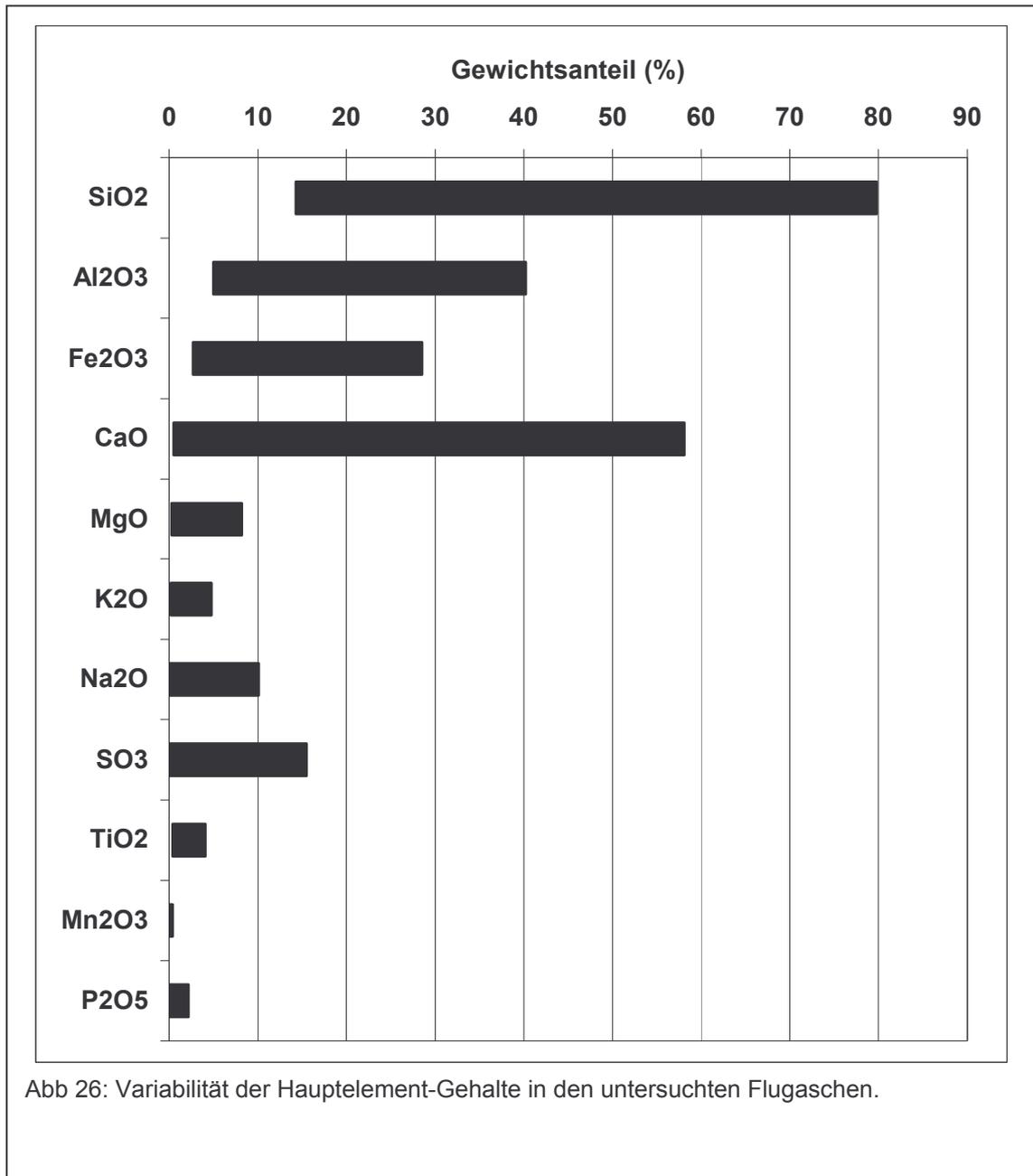
und $32^\circ 2\theta$, was in etwa der Lage des amorphen Signals bei den Hochofenschlacken entspricht. Im weiteren Text wird der erste Typ mit „Typ A“ und der zweite mit „Typ B“ bezeichnet.

Die derzeit wohl komplexesten quantitativen Rietveldanalysen werden bei Portlandzementen durchgeführt. Dabei handelt es sich um Phasensysteme bestehend aus 12 kristallinen Phasen bei vernachlässigbaren amorphen Anteilen. Nach der Phasenidentifikation wäre für Flugaschen ein System aus 22 kristallinen Phasen bei gleichzeitig zum Teil sehr hohen amorphen Anteilen notwendig. Die Anteile der meisten Phasen liegen wahrscheinlich im Bereich weniger Prozent. Es wurden daher Möglichkeiten zur Vereinfachung des Phasensystems überprüft. Brownmillerit, Dikaliumdithionat, Kalziumfeldspat, Mayenit, Natriumaluminiumsilikat, Portlandit und Trikalziumsilikat wurden in jeweils weniger als 5% der Proben identifiziert. Die Intensität der Hauptpeaks jener Phasen war geringer als die dreifache Standardabweichung des Untergrundrauschens, d.h. die Intensität liegt im Bereich der Bestimmungsgrenze. Im Vergleich mit den Ergebnissen für Hochofenschlacken können daher die Gehalte jener Phasen mit wenigen Prozent (max. etwa 2%) abgeschätzt werden. Der durch das Ignorieren dieser Phasen bedingte Fehler liegt demnach im Bereich der zu erwartenden analytischen Ungenauigkeit. Das Ignorieren der Phasen führt demnach nicht zu einer Einschränkung der angestrebten allgemeinen Anwendbarkeit der Methode. Um das Phasensystem zu vereinfachen, können ausgehend von geringen Peakintensitäten und Häufigkeiten des Vorkommens diese 7 Phasen vernachlässigt werden.

Für die Adaption der Rietveldmethode für die quantitative Phasenanalyse von Flugaschen ist ein System von 15 kristallinen Phasen ausreichend. Bei jenen 15 Phasen handelt es sich um Anhydrit, Dikalziumsilikat, Freikalk, Gips, Hämatit, Kalzit, Magnetit, Melilith, Merwinit, Mullit, Periklas, Quarz, Thenardit, Trikalziumaluminat, und Ye'elimit.

6.2.1.2 Chemische Analysen (RFA)

Die chemischen Analysen bestätigen die erwartete Diversität der Proben. Bei den Hauptelementen waren die Kalium-, Kalzium- und Natriumgehalte mit relativen Standardabweichungen des analysierten Gehalts von mehr als 75% am variabelsten. Al_2O_3 , CaO , Fe_2O_3 und SiO_2 sind die dominierenden chemischen Bestandteile. Andere chemische Komponenten erreichen nur in wenigen Fällen Anteile über 5%. Im Anhang (Tab. A VIII) sind die Analysen dokumentiert. Die Abbildung 26 gibt den Bereich der analysierten Elementgehalte wieder.



Betrachtet man die Häufigkeitsverteilungen der analysierten Hauptelementgehalte so fallen die Verteilungsmuster von SiO₂-, Al₂O₃-, CaO- und Na₂O-Gehalten auf. Bei den SiO₂- und Na₂O-Gehalten (Abbildung 27) sind deutlich jeweils zwei Populationen zu erkennen. Die Schwerpunkte der zwei Populationen der SiO₂-Gehalte liegen bei rund 37 Gew.-% und rund 53 Gew.-%. Beide sind von vergleichbarer Größe. Die Populationen der Na₂O-Gehalte haben ihre Schwerpunkte bei rund 2 Gew.-% und bei rund 10 Gew.-%. Letztere Population ist die deutlich schwächere von beiden.

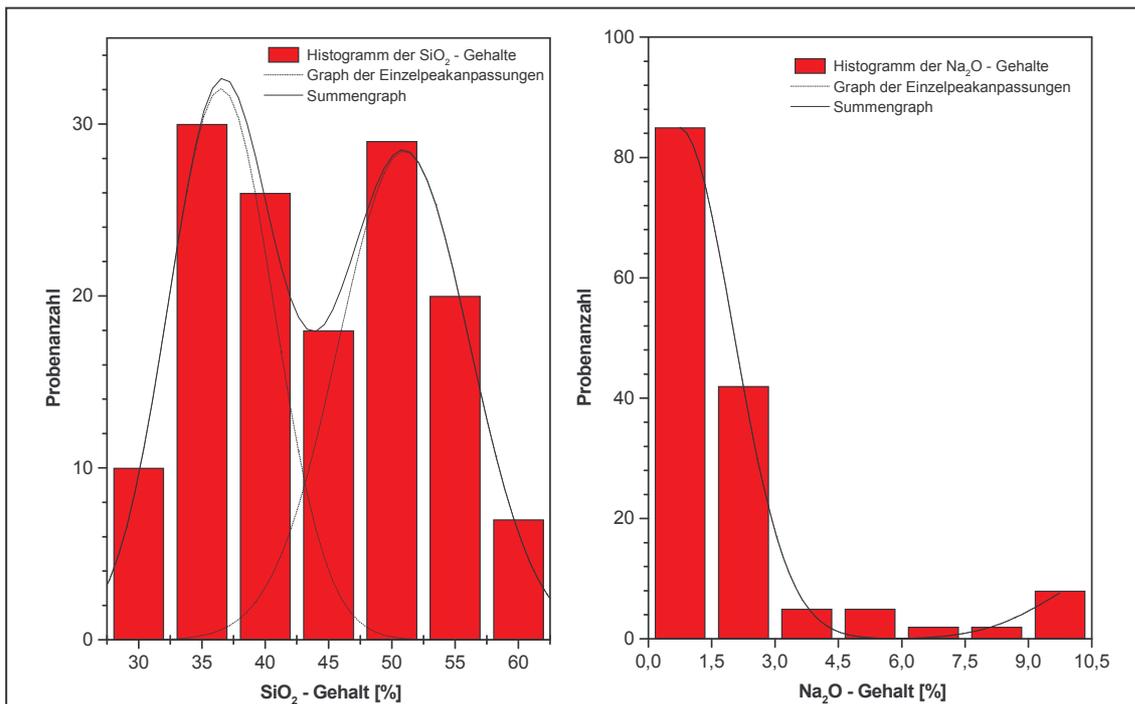


Abb. 27 : Häufigkeitsverteilungen der SiO₂- und Na₂O-Gehalte in den untersuchten Flugaschen. Es sind jeweils deutlich zwei Populationen der analysierten Gehalte zu erkennen.

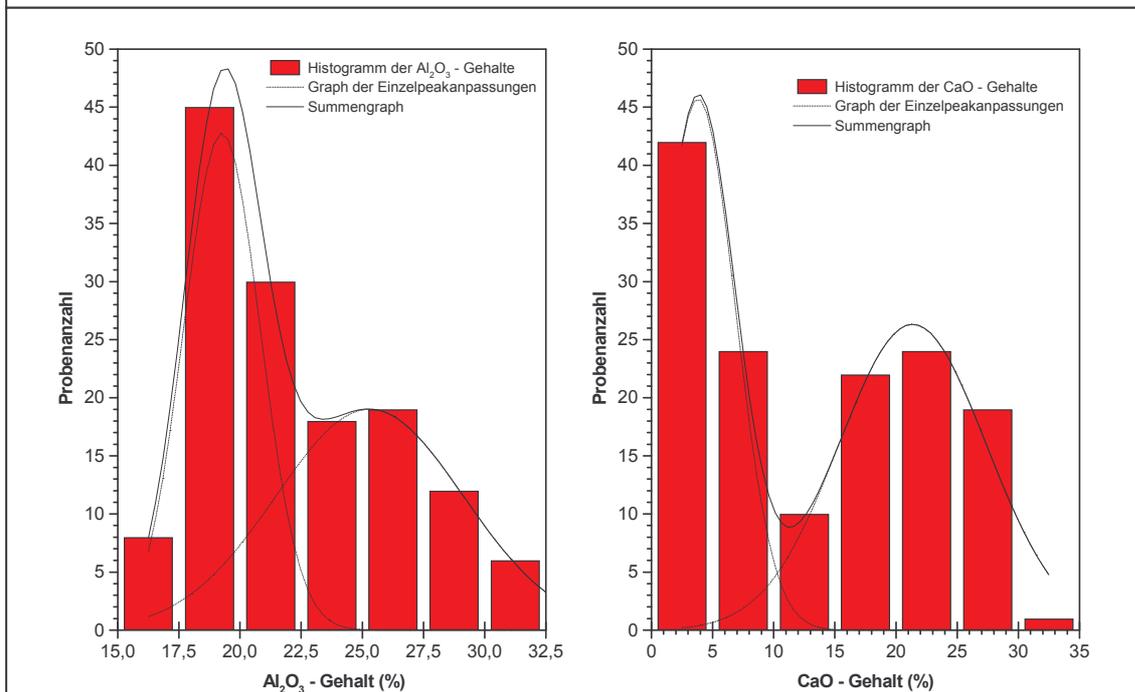


Abb. 28: Häufigkeitsverteilungen der Al₂O₃- und CaO-Gehalte in den untersuchten Flugaschen. Die Verteilungsmuster lassen auf jeweils mindestens zwei Populationen schließen, wobei die eine Population ein scharf begrenztes Konzentrationsspektrum aufweist und die andere ein breites.

Die Häufigkeitsverteilungen der Al_2O_3 - und CaO -Gehalte (Abbildung 28) lassen ebenfalls jeweils zwei Populationen vermuten. Die Al_2O_3 -Populationen haben ihre Schwerpunkte bei rund 19 Gew.-% und bei rund 24 Gew.-%, die CaO -Populationen bei rund 4 Gew.-% und bei rund 21 Gew.-%. In beiden Fällen sind die zwei Populationen nicht eindeutig zu unterscheiden. Jeweils eine Population ist im Konzentrationsspektrum scharf begrenzt und die andere Population überlagert teilweise die erste mit einem breiten Konzentrationsspektrum.

SiO_2 - und Na_2O -Gehalte lassen sich als Einzelkriterien für chemische Klassifikationen verwenden, da sie Populationen mit einem kleinen Überlappungsbereich bilden. Al_2O_3 - und CaO -Gehalte können wegen ihrer sich zum Teil überlagernden Populationen nur in Kombination mit anderen Kriterien für Klassifikationen verwenden. Demnach lassen sich die Proben hinsichtlich ihres Chemismus klassifizieren einteilen. Da die Hauptelementgehalte in erster Näherung ein gekoppeltes System bilden, gelangt man zu Klassifikationsschemata wie beispielsweise in ASTM. Entsprechend ASTM gliedern sich die Proben in „F“ ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 70\%$; 81 Proben) und „C“ ($70\% > \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 > 50\%$; 60 Proben). Von den verbleibenden 8 Proben haben 2 so hohe Gehalte unverbrannter Kohle, daß sie sich nicht direkt in F oder C einordnen lassen. 6 Proben stammen von Aschen, denen Kalk zur Bindung von SO_3 zugesetzt wurde. Auch diese Proben können nicht direkt in die Klassifikation einbezogen werden.

6.2.1.3 Zusammenfassende Betrachtung der Voruntersuchungen

Vergleicht man die Klassifikation nach dem (qualitativen) Phasenbestand bzw. nach Lage des amorphen Signals mit der chemischen Klassifizierung, so zeigt sich eine Korrelation zwischen der Lage des amorphen „Signals“ und des Summengehaltes an $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (vgl. Abb. 29). Diese Korrelation wird durch zwei Häufungsbereiche der Datenpunkte gebildet. Entsprechend dieser Häufungen können in erster Näherung der Typ A mit der ASTM-Klasse F und der Typ B mit der ASTM-Klasse C gleichgesetzt werden.

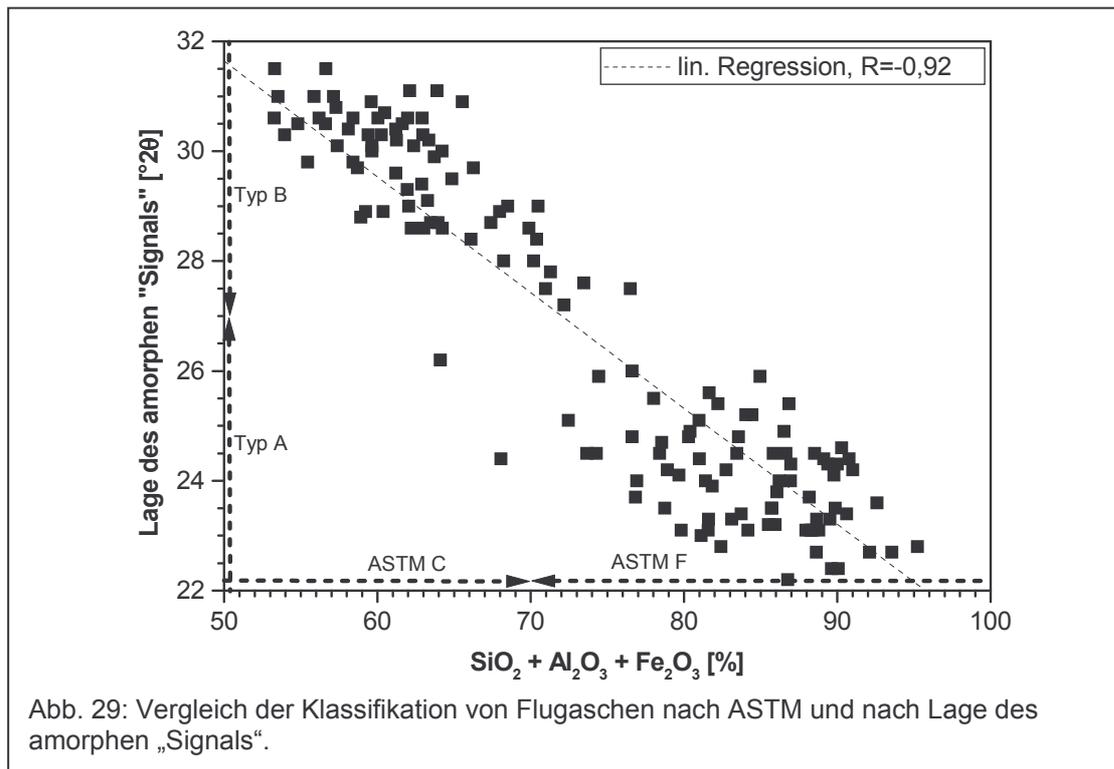


Abb. 29: Vergleich der Klassifikation von Flugaschen nach ASTM und nach Lage des amorphen „Signals“.

Betrachtet man Einzelkomponenten anstelle der Summenkomponente bei ASTM ergibt sich ein differenzierteres Bild. SiO₂ und CaO (vgl. Abb. 30) ergeben jeweils ein vergleichbar lineares Muster wie Abbildung 31. Eine Klassifikation nach diesen beiden Komponenten ist daher äquivalent zur Klassifikation nach der Lage des amorphen „Signals“ wie auch in diesem Zusammenhang mit der Klassifikation nach ASTM.

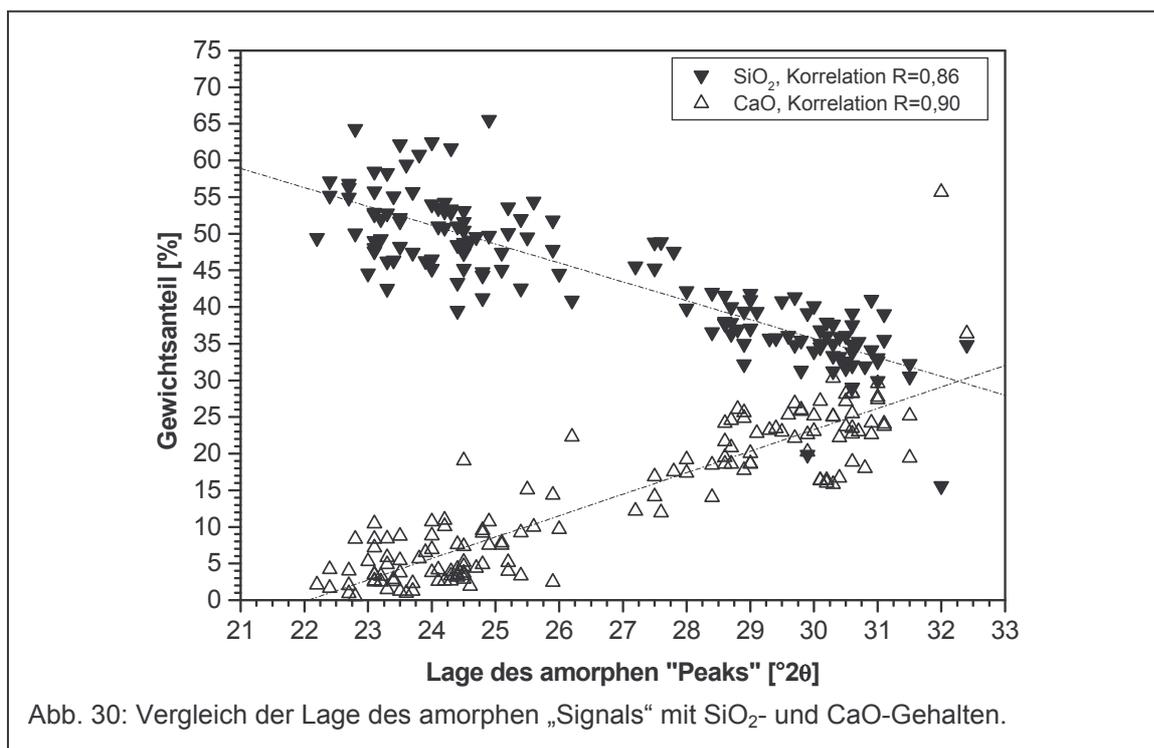
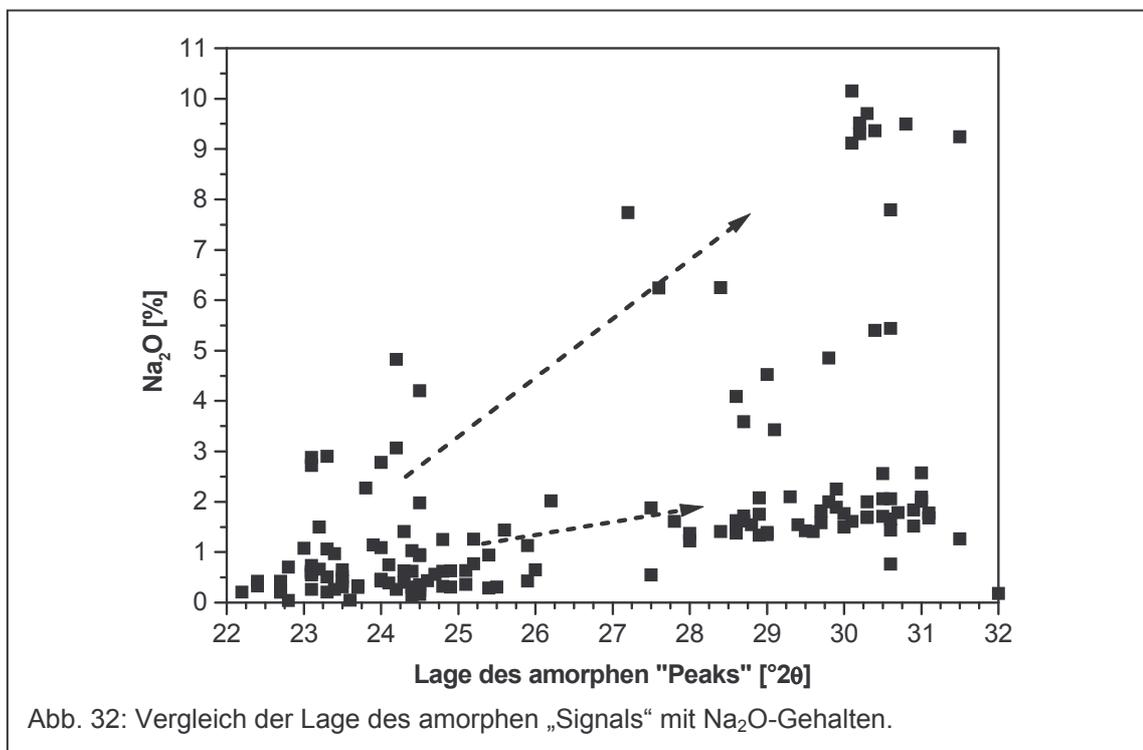
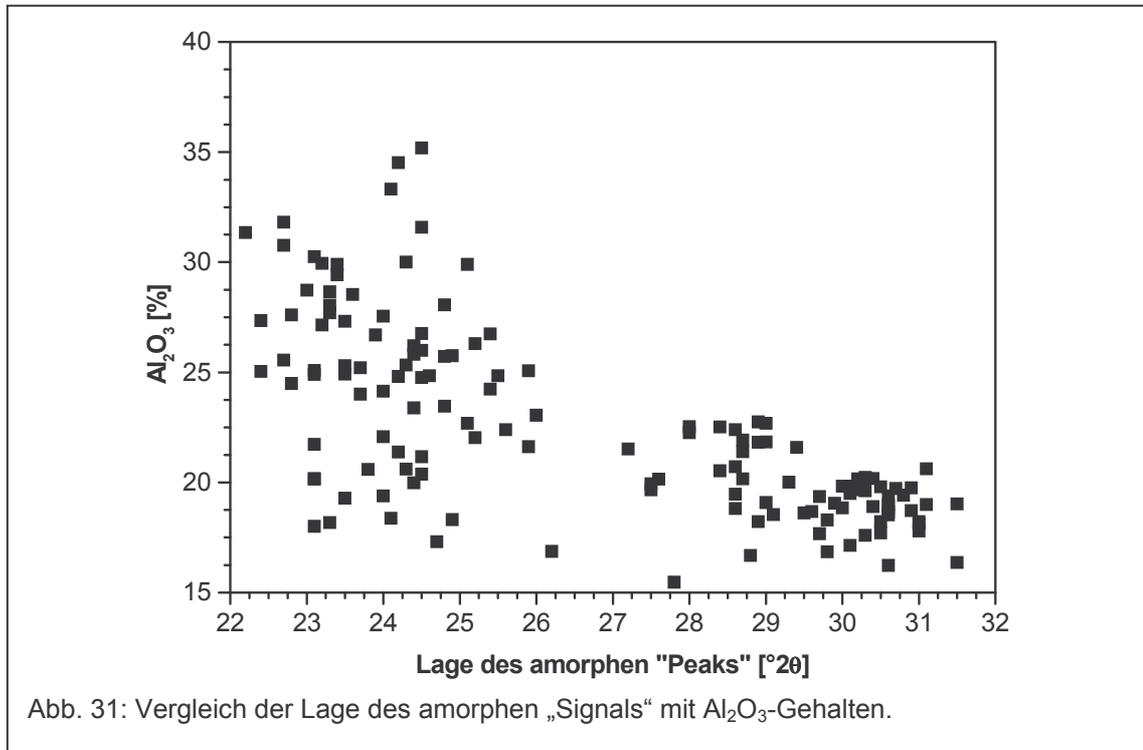


Abb. 30: Vergleich der Lage des amorphen „Signals“ mit SiO₂- und CaO-Gehalten.

Für Al_2O_3 bestätigen sich die vermuteten zwei Datenpopulationen (vgl. Abb. 31). Sie bleiben allerdings wertlos für eine Differenzierung der Flugaschen, da wie bereits erwähnt die Populationen nicht anhand des Al_2O_3 -Gehaltes zu unterscheiden sind.



Der Vergleich für die Na₂O-Gehalte (Abbildung 32) zeigt interessante Details. Im Diagramm zeigen sich drei Populationen. Die Proben des Typs A haben einen Bereich der Na₂O-Gehalte zwischen 0 ... 5 Gew.-%. Die meisten Daten liegen zwischen 0 ... 1 Gew.-%. Mit zunehmendem Winkel des amorphen „Signals“ nimmt tendenziell auch der Na₂O-Gehalt zu, wobei es scheinbar zwei Probengruppen gibt. Eine Gruppe zeigt eine relativ starke Zunahme des Na₂O-Gehaltes, die andere eine eher moderate.

Die Proben des Typs B besitzen Na₂O-Gehalte zwischen rund 0 ... 11 Gew.-%. Die Probandaten bilden zwei Populationen. Eine mit einem Schwerpunkt bei etwa 2 Gew.-% Na₂O (im Folgenden „B1“ genannt) und bildet die Fortsetzung des moderaten Na₂O-Zunahmetrends von Typ A. Die zweite mit einem Schwerpunkt bei 10 Gew.-% (im Folgenden „B2“ genannt) bildet die Fortsetzung des starken Zunahmetrends von Typ A. Der signifikante Unterschied zwischen „B1“ und „B2“ läßt auf unterschiede im qualitativen und quantitativen Phasenbestand schließen. Der Vergleich mit den qualitativen Phasenanalysen zeigt, daß die thenardithaltigen Proben ausschließlich „B2“ angehören. Ferner zeigen die „B2“ Proben keine oder nur sehr schwache Anhydrit-Peaks. Höhere Anhydritgehalte finden sich dagegen in „B1“.

6.2.2 Quantifizierung von Modellmischungen

Auf Grund der Zielstellung eine Steuerdatei für alle Proben zu entwickeln, mußte ein System von Modellmischungen entwickelt werden, welches 15 kristalline Flugasche-Phasen umfaßt. Um die Zahl der zu variierenden Parameter und damit die möglichen Fehlerquellen überschaubar zu halten, erschien ein schrittweises Vorgehen zweckmäßig. Die Entwicklung der Steuerdatei für die Quantifizierung von Flugaschen erfolgte in drei Schritten, welche sich an den Flugaschegruppen „A“, „B1“ & „B2“ der Voruntersuchungen orientierte.

Im ersten Schritt wurde also ein System aus 7 Modellmischungen angefertigt, welches aus 6 kristallinen Phasen (Anhydrit, Gips, Hämatit, Magnetit, Mullit und Quarz) und einer Glasphase bestand. Steuerdateien wurden sowohl für die Methode der Quantifizierung mit internem Standard als auch für die „Virtual Standard Method“ entwickelt. Anschließend wurden einige geeignete Flugaschen quantifiziert. Zwei dieser Flugaschen wurden dann für die Anfertigung der weiteren Modellmischungen verwendet. Um die Anwendbarkeit auf alle vorliegenden Proben zu erhalten, wurden eine „A“- und eine „B“- Flugasche ausgewählt, welche anhand der Lage des amorphen „Signals“ unterschieden werden konnten.

Im zweiten Schritt wurden den zwei ausgewählten Flugaschen variable Mengen an C2S, C3A, Freikalk, Kalzit, Melilith, Merwinit und Periklas zugemischt, um 4 Modellmischungen herzustellen. Im dritten Schritt wurden aus der „B“- Flugasche 4 weitere Modellmischungen mit C2S, C3A, Thenardit und Ye’elimit angefertigt.

6.2.2.1 Quantifizierung der ersten Gruppe von Modellmischungen (6-Phasen-System) und Vergleich der Quantifizierung nach der Methode mit internem Standard und nach der „Virtual standard method“

Die Zusammensetzung der Modellmischungen kann Tabelle 14 entnommen werden. Die einzelnen Ergebnisse der Quantifizierungen sind im Anhang A IX (innerer Standard) und A X ("Virtual standard method") dokumentiert und in Tabelle 15 zusammengefaßt.

Tab. 14: Zusammensetzung der Flugaschen-Modellmischungen, alle Werte in %.

Glas	Anhydrit	Gips	Hämatit	Magnetit	Mullit	Quarz
30,0	10,0	7,5	5,0	5,0	40,0	2,5
40,0	10,0	7,5	10,0	7,5	10,0	15,0
54,5	3,4	3,4	6,4	5,4	21,5	5,4
65,0	5,0	3,8	2,5	2,5	20,0	1,2
73,8	1,9	1,9	3,7	3,1	12,5	3,1
85,0	2,5	1,9	2,5	1,9	2,5	3,7
88,8	0,8	0,8	1,6	1,3	5,4	1,3

Die Steuerdateien wurden an einigen Proben getestet. Es sind überwiegend „A“-Flugaschen, da auf Grund des Phasenbestandes nur eine „B1“- und zwei „B2“-Aschen geeignet waren. Die Ergebnisse der Analysen (vgl. Tab. 16) stimmen im Rahmen der Ungenauigkeiten überein. Es sind auch keine Tendenzen zu systematischen Abweichungen bei den Methoden zu erkennen. Demzufolge können beide Methoden als praktisch gleichwertig angesehen werden.

In Anbetracht der praktischen Vorteile durch die einfachere Präparation und den daraus resultierenden tendenziell geringeren Ungenauigkeiten ist der „Virtual standard method“ aus Anwendersicht der Vorzug zu geben. Daher wurde für die weiteren Analysen ausschließlich entsprechend der „Virtual standard method“ durchgeführt.

Tabelle 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Quantifizierung der ersten Gruppe von Modellmischungen. amo ... amorpher Anteil, an ... Anhydrit, gy ... Gips, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, mu ... Mullit, qz ... Quarz, Mittel ... Mittelwert aus 10 Analysen, SD ... Standardabweichung; alle Angaben in Gew.-%.

		amo	an	gy	he	ma	mu	qz
Einwaage		30,0	10,0	7,5	5,0	5,0	40,0	2,5
interner Standard	Mittel	30,6	10,6	7,4	5,3	5,0	38,5	2,6
	SD	2,0	0,6	0,5	0,6	0,8	2,3	0,5
Virtual standard method	Mittel	30,6	10,2	7,4	4,9	4,8	39,7	2,5
	SD	0,8	0,4	0,5	0,3	0,2	1,0	0,3
Einwaage		40,0	10,0	7,5	10,0	7,5	10,0	15,0
interner Standard	Mittel	40,0	10,2	6,6	10,1	8,0	10,1	15,0
	SD	1,7	0,6	0,5	0,3	0,5	1,0	1,1
Virtual standard method	Mittel	40,4	10,0	7,8	9,7	7,7	9,0	15,5
	SD	0,5	0,5	0,3	0,6	0,2	0,9	0,5
Einwaage		54,5	3,4	3,4	6,4	5,4	21,5	5,4
interner Standard	Mittel	55,2	3,5	3,5	6,3	5,8	20,3	5,5
	SD	1,3	0,5	0,3	0,5	0,4	1,0	0,5
Virtual standard method	Mittel	54,7	3,6	3,6	5,9	5,1	21,7	5,4
	SD	1,1	0,4	0,3	0,3	0,2	0,9	0,4
Einwaage		65,0	5,0	3,8	2,5	2,5	20,0	1,3
interner Standard	Mittel	64,7	5,1	3,2	2,8	2,6	20,4	1,2
	SD	0,9	0,5	0,2	0,2	0,3	0,7	0,2
Virtual standard method	Mittel	63,8	4,7	3,7	2,3	2,6	21,9	1,0
	SD	0,9	0,4	0,2	0,4	0,2	0,6	0,2
Einwaage		73,8	1,9	1,9	3,7	3,1	12,5	3,1
interner Standard	Mittel	73,3	1,6	1,7	3,5	3,2	11,6	2,9
	SD	1,8	0,2	0,2	0,4	0,4	1,0	0,5
Virtual standard method	Mittel	73,5	2,0	2,0	3,5	3,3	12,8	3,0
	SD	0,7	0,2	0,3	0,4	0,2	0,6	0,5
Einwaage		85,0	2,5	1,9	2,5	1,9	2,5	3,8
interner Standard	Mittel	85,0	2,4	1,7	2,6	2,1	2,5	3,8
	SD	1,0	0,4	0,2	0,4	0,4	0,5	0,6
Virtual standard method	Mittel	85,1	2,4	1,8	2,5	2,1	2,5	3,6
	SD	0,5	0,4	0,2	0,3	0,2	0,4	0,3
Einwaage		88,8	0,8	0,8	1,6	1,3	5,4	1,3
interner Standard	Mittel	89,6	0,8	0,6	1,8	1,4	4,8	1,0
	SD	1,2	0,3	0,3	0,4	0,2	0,7	0,3
Virtual standard method	Mittel	89,2	0,8	0,8	1,5	1,3	5,5	1,0
	SD	0,8	0,3	0,1	0,4	0,2	0,4	0,2

Tabelle 16: Erste Quantifizierungen ausgewählter Flugaschen im 6-Phasen-System, Zahlenangaben in Gew.-%.

Probe	Typ	Methode	amorph	Anhydrit	Gips	Hämatit	Magnetit	Mullit	Quarz
FA020	A	interner Standard	76	nn.	nn.	5	3	7	8
		Virtual standard method	79	nn.	nn.	4	3	7	7
FA035	B2	interner Standard	87	<2	nn.	2	nn.	4	5
		Virtual standard method	88	<2	nn.	<2	nn.	3	5
FA093	A	interner Standard	90	nn.	nn.	2	nn.	4	3
		Virtual standard method	89	nn.	nn.	2	nn.	5	3
FA121	A	interner Standard	65	nn.	nn.	2	nn.	24	8
		Virtual standard method	69	nn.	<2	<2	nn.	21	8
FA126	A	interner Standard	89	<2	<2	2	3	3	<2
		Virtual standard method	88	2	<2	3	4	2	<2
FA130	A	interner Standard	73	<2	<2	2	2	19	3
		Virtual standard method	73	nn.	<2	2	2	18	3
FA134	A	interner Standard	90	<2	<2	<2	<2	5	2
		Virtual standard method	90	nn.	nn.	<2	<2	5	3
FA135	B2	interner Standard	80	<2	nn.	<2	2	13	4
		Virtual standard method	80	nn.	nn.	2	2	12	4
FA144	B1	interner Standard	96	nn.	nn.	nn.	<2	<2	3
		Virtual standard method	95	nn.	nn.	nn.	<2	<2	3

6.2.2.2 Quantifizierung der zweiten Gruppe von Modellmischungen (13-Phasen-System)

Die Erweiterung des 6-Phasen-Systems auf 13 Phasen in einem Schritt war möglich durch die Einbindung praktisch erprobter Lösungen für Portlandzemente (FÜLLMANN ET AL. 2001) und Hochofenschlacken. Das Phasensystem umfaßt nunmehr Anhydrit, C2S, C3A, Freikalk, Gips, Hämatit, Kalzit, Magnetit, Melilith, Merwinit, Mullit, Periklas und Quarz als kristalline Komponenten. Die Zusammensetzung der Modellmischungen als auch eine Zusammenfassung der Quantifizierungsergebnisse ist aus Tabelle 17 ersichtlich. Die vollständigen Ergebnisse der Quantifizierungen können der Tabelle A XI im Anhang entnommen werden.

Tabelle 17: Quantifizierung der zweiten Gruppe von Modellmischungen. amo ... amorpher Anteil, an ... Anhydrit, C2S ... Belit, C3A ...Aluminat, cc ... Kalzit, fk ... Freikalk, gy ... Gips, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, ml ... Melilith, mu ... Mullit, mw ... Merwinit, pe ... Periklas, qz ... Quarz, x_0 ... Einwaage, x_M ... Mittelwert aus 10 Analysen, σ ... Standardabweichung der 10 Analyseergebnisse, ⁽¹⁾ keine Angabe, da nur Werte für Einwaagen größer 0 berechnet wurden; alle Werte in Gew.-%

	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	
I	x_0	66,7	0,0	0,0	0,0	4,0	2,0	0,0	2,3	3,3	0,0	5,6	0,0	10,0	6,1
	x_M	67,2	0,4	0,0	0,0	4,0	0,7	0,0	2,4	3,1	0,0	5,7	0,0	10,1	6,4
	σ	1,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,2	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,2
II	x_0	66,6	0,0	0,0	0,0	6,0	4,0	0,0	0,0	0,0	6,0	0,5	10,0	5,0	1,9
	x_M	67,7	0,2	0,3	0,2	6,3	3,8	0,0	0,3	0,2	6,1	0,1	8,8	5,0	1,2
	σ	0,6	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,8	0,4	0,2
III	x_0	71,9	0,0	1,0	2,5	0,0	0,0	0,0	3,3	2,5	4,0	6,2	2,0	0,0	6,6
	x_M	71,7	0,1	0,9	2,2	0,1	0,1	0,0	2,9	3,1	3,8	6,7	2,0	0,1	6,5
	σ	1,0	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,0	0,4	0,1	0,3	0,5	0,6	0,1	0,4
IV	x_0	82,8	0,0	5,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	1,0	5,0	0,0	2,2	
	x_M	82,4	0,0	5,3	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	2,1	0,6	5,4	0,0	1,8	
	σ	1,1	0,1	0,4	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4	0,3	0,7	0,1	0,2
$ x_M-x_0 $	0,6	- ⁽¹⁾	0,2	0,3	0,2	0,7	- ⁽¹⁾	0,3	0,4	0,1	0,4	0,5	0,1	0,4	
σ_m	1,0	-	0,4	0,7	0,3	0,5	-	0,3	0,1	0,4	0,3	0,7	0,4	0,2	
u	1,1	-	0,5	0,7	0,3	0,9	-	0,4	0,4	0,4	0,5	0,9	0,4	0,4	

Die Analyseergebnisse bestätigen im Allgemeinen die hohe Genauigkeit, wie sie sich aus den vorhergehenden Untersuchungen ergibt. Als Ausnahme erscheint der Freikalk. Mit einer mittleren Soll-Ist-Differenz von 0,7% und einer Standardabweichung von 0,5% ist die aktuelle Steuerdatei scheinbar deutlich ungenauer als die ursprüngliche von Füllmann, welcher die Parameter für die Zementphasen entnommen wurden. Betrachtet man die einzelnen Analyseergebnisse, so ist die Umwandlung von CaO in Ca(OH)₂ als Ursache der Ungenauigkeit anzusehen.

6.2.2.3 Quantifizierung der dritten Gruppe von Modellmischungen (15-Phasen-System)

Die Erweiterung auf ein System mit 15 Phasen erfolgte durch Einbeziehung zweier Sufatträger: Thenardit und Ye'elimit. Obgleich beide Phasen in den Proben selten nachzuweisen waren und wahrscheinlich noch seltener Anteile oberhalb der Bestimmungsgrenze aufweisen, ist die Kenntnis des Vorhandenseins zusätzlicher Sulfatträger wichtig für die Herstellung von Flugasche-Zementen. Das Phasensystem umfaßt jetzt Anhydrit, C2S, C3A, Freikalk, Gips, Hämatit, Kalzit, Magnetit, Melilith, Merwinit, Mullit, Periklas und Quarz als kristalline Komponenten. Damit beinhaltet das System alle kristallinen Phasen, die entsprechend der qualitativen Bewertung in die Quantifizierung einbezogen werden sollten. Die Zusammensetzung der entsprechenden Modellmischungen und eine Zusammenfassung der Quantifizierungsergebnisse können Tabelle 18 entnommen werden. Die vollständigen Ergebnisse der Quantifizierungen können der Tabelle A XII im Anhang entnommen werden.

Tabelle 18: Quantifizierung der dritten Gruppe von Modellmischungen. amo ... amorpher Anteil, an ... Anhydrit, C2S ... Belit, C3A ... Trikalziumaluminat, cc ... Kalzit, fk ... Freikalk, gy ... Gips, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, ml ... Melilith, mu ... Mullit, mw ... Merwinit, pe ... Periklas, qz ... Quarz, th ... Thenardit, ye ... Ye'elimit, x_0 ... Einwaage, x_M ... Mittelwert aus 10 Analysen, σ ... Standardabweichung der 10 Analysenergebnisse, ⁽¹⁾ keine Angabe, da nur Werte für Einwaagen größer 0 berechnet wurden; alle Werte in Gew.-%

	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
I	x_0	78,7	0,5	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	2,0	4,0
	x_M	79,2	0,3	0,1	5,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,7	0,0	7,5	2,4	3,9
	σ	0,9	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,4	0,0	0,1	0,5	0,1
II	x_0	78,7	0,5	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	6,0	2,0
	x_M	76,6	0,4	2,3	2,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	0,8	0,1	7,8	6,5	2,2
	σ	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3
III	x_0	72,5	0,0	10,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	6,8	0,0	0,0
	x_M	73,2	0,0	9,5	8,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,7	0,0	6,8	0,3	0,1
	σ	1,2	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,7	0,2
IV	x_0	78,7	0,5	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	4,0	6,0
	x_M	78,3	0,4	0,3	2,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4	0,1	0,8	0,0	7,3	4,0	5,9
	σ	0,8	0,2	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,1
$ x_M - x_0 $	0,9	0,1	0,4	0,7	- ⁽¹⁾	- ⁽¹⁾	- ⁽¹⁾	- ⁽¹⁾	0,1	- ⁽¹⁾	0,0	- ⁽¹⁾	- ⁽¹⁾	0,1	0,3	0,1
σ_m	0,8	0,2	0,4	0,3	-	-	-	-	0,2	-	0,3	-	-	0,4	0,2	0,1
u	1,2	0,2	0,6	0,7	-	-	-	-	0,2	-	0,3	-	-	0,4	0,4	0,2

Auch für die letzte Reihe von Modellmischungen wurden Analysenergebnisse mit im Allgemeinen hoher Genauigkeit erzielt. Die berechneten Ungenauigkeiten liegen im Rahmen der vorherigen Analysen. Eine gravierende Ausnahme stellt das Trikalziumaluminat (C3A) dar. Bei höheren Konzentrationen, besonders bei 10%

Einwaage, wurde deutlich weniger analysiert als eingewogen. Betrachtet man beispielsweise die einzelnen Analysen der Meßreihe mit 10% C3A so bedeutet deren Standardabweichung von $\pm 0,5\%$ eine hohe Präzision. Daher können Präparationsfehler sehr wahrscheinlich ausgeschlossen werden. WINBURN (1999) beschreibt ein Quantifizierungsproblem durch Peaküberlagerungen bei C3A, wenn Hämatit und/oder Merwinit vorhanden sind. Im vorliegenden Fall sind bei den Fällen mit größeren Ungenauigkeiten weder Hämatit noch Merwinit vorhanden. In den Mischungen mit mindestens zwei der fraglichen Phasen zeigten sich keine Auffälligkeiten. Als wahrscheinlichste Ursache des Problems kommt daher eine teilweise Umwandlung von C3A durch Luftfeuchtigkeit zu Kalziumaluminathydraten (CAH) in Frage.

6.2.3 Quantifizierung der Proben

Die Grundsätzliche Eignung der Methode wurde bereits anhand der Schlacken nachgewiesen. Nach der Adaption auf Flugaschen wurde die Reproduzierbarkeit an zwei Flugaschen getestet. Dazu wurde jede Probe von zwei Personen jeweils fünfmal analysiert. Die Ergebnisse können der Tabelle 19 entnommen werden.

Aus der Tabelle 20 ist ersichtlich, daß die Standardabweichungen sich im Rahmen der analytischen Ungenauigkeiten bewegen. Die Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit der Methode. Allerdings bestätigt der Test nur die Reproduzierbarkeit und nicht die Richtigkeit der Ergebnisse. Zur Überprüfung der Richtigkeit der Ergebnisse wird entweder eine alternative Methode oder eine unabhängig quantifizierte Referenz benötigt. Die Anwendung alternativer Methoden war praktisch nicht möglich. Durch den zum Teil sehr hohen Anteil refraktärer Phasen (Mullit) war eine vollständige Amorphisierung nicht gewährleistet, weshalb die Untergrundmethode ausschied. Typischerweise bestehen Flugaschen aus Hohlkugeln mit wenigen Mikrometern Durchmesser. Da die Flugaschen sehr feinkörnig und die Phase zu einem erheblichen Teil mikrokristallin sind, konnten auch die mikroskopischen Methoden effektiv nicht eingesetzt werden.

Tab. 19: Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstest im Vergleich mit den anhand Modellmischungen ermittelten analytischen Ungenauigkeiten. Alle Werte in Gew.-%

FA066	#01	#02	#03	#04	#05	#06	#07	#08	#09	#10	mittel	σ	u
amo	94.0	96.1	95.5	93.6	93.6	93.0	93.8	95.0	95.5	94.4	94.5	1.0	2
qz	1.0	0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.7	0.5	0.5	1.8	0.9	0.5	1
mu	1.0	0.5	0.5	1.0	0.0	1.0	0.5	0.5	1.0	0.0	0.6	0.4	2
gy	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
an	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
he	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
ma	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
fk	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
pe	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.4	0.2	1
cc	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	0.1	0.2	1
ml	0.5	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0	0.0	0.5	0.5	0.5	0.3	0.3	1
mw	0.0	0.0	0.5	2.4	0.5	1.5	1.0	1.0	0.5	0.0	0.7	0.8	1
C2S	0.0	0.0	0.0	1.0	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.0	0.4	0.3	1
C3A	2.5	1.9	1.0	0.0	2.4	1.0	1.0	0.0	0.0	2.3	1.2	1.0	1
th	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.1	0.2	1
ye	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
FA110	#01	#02	#03	#04	#05	#06	#07	#08	#09	#10	mittel	σ	u
amo	58.2	58.3	58.1	59.7	58.5	58.3	59.2	60.8	59.1	57.3	58.8	1.0	2
qz	9.1	8.8	9.2	9.3	9.1	8.6	9.0	8.6	8.9	9.0	9.0	0.2	1
mu	27.7	28.9	27.0	27.5	28.9	27.4	26.7	27.0	26.6	27.7	27.5	0.8	2
gy	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.5	0.3	0.3	1
an	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
he	1.0	0.5	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	0.9	0.2	1
ma	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.5	1.0	0.2	1
fk	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
pe	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
cc	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0	0.6	0.2	1
ml	1.0	0.0	2.1	0.0	0.0	1.7	1.6	0.0	1.9	1.9	1.0	0.9	1
mw	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
C2S	0.5	0.0	0.0	0.5	0.0	0.5	0.5	0.0	0.5	0.5	0.3	0.3	1
C3A	0.5	1.5	1.0	0.0	0.5	1.0	0.5	0.5	1.0	0.5	0.7	0.4	1
th	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1
ye	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1

Aus den Arbeiten von MCCARTHY & THEDCHANAMOORTHY (1989) und WINBURN (1999) konnten Quantifizierungen für NIST-Referenzmaterialien entnommen werden (vgl. Tab. 20). Vier der dort untersuchten Materialien standen auch für diese Studie zur Verfügung. Somit konnte ein Vergleich durchgeführt werden. MCCARTHY & THEDCHANAMOORTHY (1989) haben die Referenzintensitätsmethode (RIR) angewandt. Hierbei werden Peakhöhen der Probe mit denen eines Standards verglichen. Aufgrund der methodischen Unzulänglichkeiten ist dieses Verfahren als halbquantitativ anzusehen. Winburn (1999) hat die Materialien mit der Rietveldmethode analysiert. Er verwendete das GSAS-Programm. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit benutzt

GSAS Profilformfunktionen und nicht den Fundamentalparameteransatz. Obgleich alle drei Methoden auf der Röntgendiffraktometrie beruhen, gibt es zwischen ihnen hinreichend Unterschiede und die Analysen wurden zu verschiedenen Zeiten von verschiedenen Personen durchgeführt. Es kann also davon ausgegangen werden, daß die Ergebnisse unabhängig voneinander sind. In dieser Studie wurden die Ergebnisse auf ganze Zahlen gerundet. Da es keine Messung ohne Ungenauigkeit gibt, kann es in diesem Fall auch keine Ungenauigkeit kleiner $\pm 1\%$ geben. Zum besseren Vergleich wurden in Tabelle 21 die Literaturdaten entsprechend gerundet. Im Rahmen der Ungenauigkeiten stimmen die unterschiedlichen Quantifizierungen überein.

Tab. 20: Quantitativen Phasenanalysen mit NIST Referenzmaterialien unter Angabe der Standardfehler (estimated standard errors, in beiden anderen Studien). Die Vergleichsdaten wurden aus den Arbeiten von MCCARTHY & THEDCHANAMOORTHY (1989) und WINBURN (1999) entnommen. *nb...nicht bestimmt bzw. nicht bestimmbar (unter Nachweisgrenze); alle Werte in Gew.-%

Bestandteil	NIST-Nr.	1633a	1633b	2689	2690
amorph [%]	McCarthy	65,8 \pm 6,6	nb*	77,6 \pm 7,8	76,2 \pm 7,6
	Winburn	64,9 \pm 6,5	65,0 \pm 6,5	77,9 \pm 7,8	77,4 \pm 7,7
Quarz [%]	McCarthy	5,7 \pm 0,9	nb	4,0 \pm 0,6	11,4 \pm 1,7
	Winburn	6,9 \pm 0,7	6,1 \pm 0,6	5,3 \pm 0,5	12,6 \pm 1,3
Mullit [%]	McCarthy	19,9 \pm 7,6	nb	9,9 \pm 3,8	11,2 \pm 4,3
	Winburn	20,9 \pm 2,1	21,8 \pm 2,2	10,1 \pm 1	8,8 \pm 0,9
Gips [%]	McCarthy	nb	nb	nb	nb
	Winburn	nb	1,0 \pm 0,2	nb	nb
Hämatit [%]	McCarthy	2,4 \pm 0,7	nb	3,6 \pm 1,1	nb
	Winburn	2,0 \pm 0,3	2,2 \pm 0,3	2,5 \pm 0,4	0,6 \pm 0,1
Magnetit [%]	McCarthy	6,2 \pm 0,9	nb	4,9 \pm 1,5	1,2 \pm 0,4
	Winburn	5,3 \pm 0,5	3,9 \pm 0,6	4,2 \pm 0,6	0,6 \pm 0,2

Tab. 21: Vergleich von quantitativen Phasenanalysen mit NIST Referenzmaterialien unter Angabe der analytischen Ungenauigkeit (diese Studie) bzw. der Standardfehler (estimated standard errors, in beiden anderen Studien). Die Vergleichsdaten (siehe Tab. 19) wurden gerundet. *nb...nicht bestimmt bzw. nicht bestimmbar (unter Nachweisgrenze); alle Werte in Gew.-%

Bestandteil	NIST-Nr.	1633a	1633b	2689	2690
amorph [%]	McCarthy	66 ±7	nb*	78 ±8	76 ±8
	Winburn	65 ±6	65 ±6	78 ±8	77 ±8
	diese Studie	65 ±2	62 ±2	82 ±2	76 ±2
Quarz [%]	McCarthy	6 ±1	nb	4 ±1	11 ±2
	Winburn	7 ±1	6 ±1	5 ±1	13 ±1
	diese Studie	6 ±1	7 ±1	5 ±1	12 ±1
Mullit [%]	McCarthy	20 ±8	nb	10 ±4	11 ±4
	Winburn	21 ±2	22 ±2	10 ±1	9 ±1
	diese Studie	21 ±2	23 ±2	9 ±2	10 ±2
Gips [%]	McCarthy	nb	nb	nb	nb
	Winburn	nb	>2 [1 ±1]	nb	nb
	diese Studie	>2 [1 ±1]	>2 [1 ±1]	nb	>2 [1 ±1]
Hämatit [%]	McCarthy	2 ±1	nb	4 ±1	nb
	Winburn	2 ±1	2 ±1	2 ±1	>2 [1 ±1]
	diese Studie	2 ±1	2 ±1	2 ±1	nb
Magnetit [%]	McCarthy	6 ±1	nb	5 ±2	>2 [1 ±1]
	Winburn	5 ±1	4 ±1	4 ±1	>2 [1 ±1]
	diese Studie	5 ±1	5 ±1	2 ±1	>2 [1 ±1]

Die Ergebnisse der Quantifizierungen aller 149 Flugascheproben sind in der Tabelle AXIII im Anhang dokumentiert.

7 Diskussion und Schlußbemerkungen

Es kann ganz allgemein festgestellt werden, daß die gesteckten Ziele erreicht wurden: Es konnte eine vollständig automatisierbare Methode zur quantitativen Phasenanalyse von Substanzen mit amorphen Anteilen entwickelt werden. Die Zeit für eine Analyse einschließlich Präparation beträgt weniger als eine Stunde. Die analytische Ungenauigkeit von bis zu $\pm 2\%$ ist für Routine-Messungen ausreichend.

Einige spezielle Aspekte sollen in den folgenden Abschnitten genauer beleuchtet werden.

7.1 Vergleich mit den theoretischen Betrachtungen

Es wurden zwei wichtige Vorhersagen getroffen. Zum einen ließ sich ein proportionaler Zusammenhang zwischen dem amorphen Gehalt einer Probe und der Genauigkeit der Analyse ableiten. Des weiteren wurde gesagt, daß ein Mindestgehalt an amorphen Anteilen vorhanden sein muß, um mit einer definierten Genauigkeit analysieren zu können. Dieser Mindestgehalt wurde grob auf 20...30% geschätzt.

Betrachtet man nun die Abbildung 33 auf der folgenden Seite so ist offensichtlich, daß bei den Schlacke-Modellmischungen die Standardabweichungen dem vorhergesagten Trend folgen und die mittleren Soll-Ist-Abweichungen nicht. Die Standardabweichung beschreibt die Streuung um einen Mittelwert, die mittlere Soll-Ist-Abweichung beschreibt den Abstand von einem Vorhersagewert. Beide Größen widerspiegeln also unterschiedliche Aspekte der analytischen Ungenauigkeit. Im theoretischen Teil wurde konkret von einer Veränderung der Größe des Fehlerintervalls in Abhängigkeit vom amorphen Gehalt gesprochen. Die Größe des Fehlerintervalls ist Abhängig von der Streuung der Meßwerte und deren Abstand vom wahren Wert. Ein Maß für diese Streuung ist die Standardabweichung. Die mittlere Soll-Ist-Abweichung beschreibt den mittleren Abstand von einem Vorhersagewert. Sinn des Mitteln ist es, den Anteil der Streuung am Meßfehler herauszufiltern, um den Abstand des Meßwertes vom wahren Wert zu ermitteln. Bei der Entwicklung der Steuerdatei wurde versucht, eben diesen Abstand für den avisierten Wertebereich insgesamt zu minimieren. Eine Veränderung in der Größe des Fehlerintervalls kann also nur durch eine Veränderung der Meßwertstreuung hervorgerufen werden.

Eine Abschätzung des Mindestgehaltes an amorphen Anteilen kann mittels linearer Regression der Werte für die analytischen Ungenauigkeiten durchgeführt werden. Die Parameter der Geraden sind in Abbildung 33 angegeben. Für eine vorgegebene Ungenauigkeit von $\pm 3\%$ ergibt sich ein minimaler amorpher Gehalt von rund 24 Gew.-%, was im Rahmen der ursprünglichen Schätzung von 20...30% liegt.

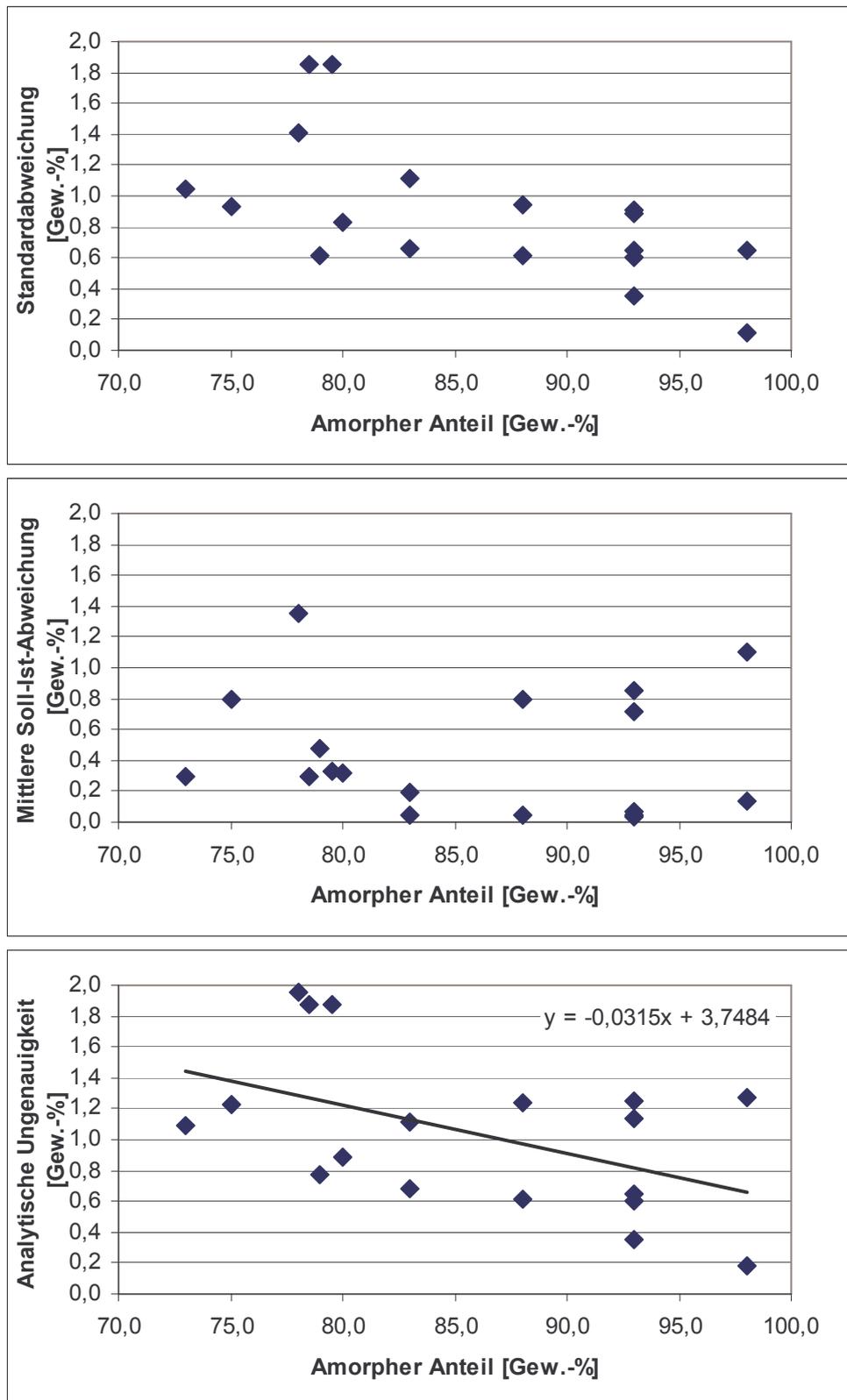


Abb. 33: Gegenüberstellung von Standardabweichung, mittlerer Soll-Ist-Abweichung und analytischer Ungenauigkeit in Abhängigkeit des amorphen Anteils bei Schlacke-Modellmischungen.

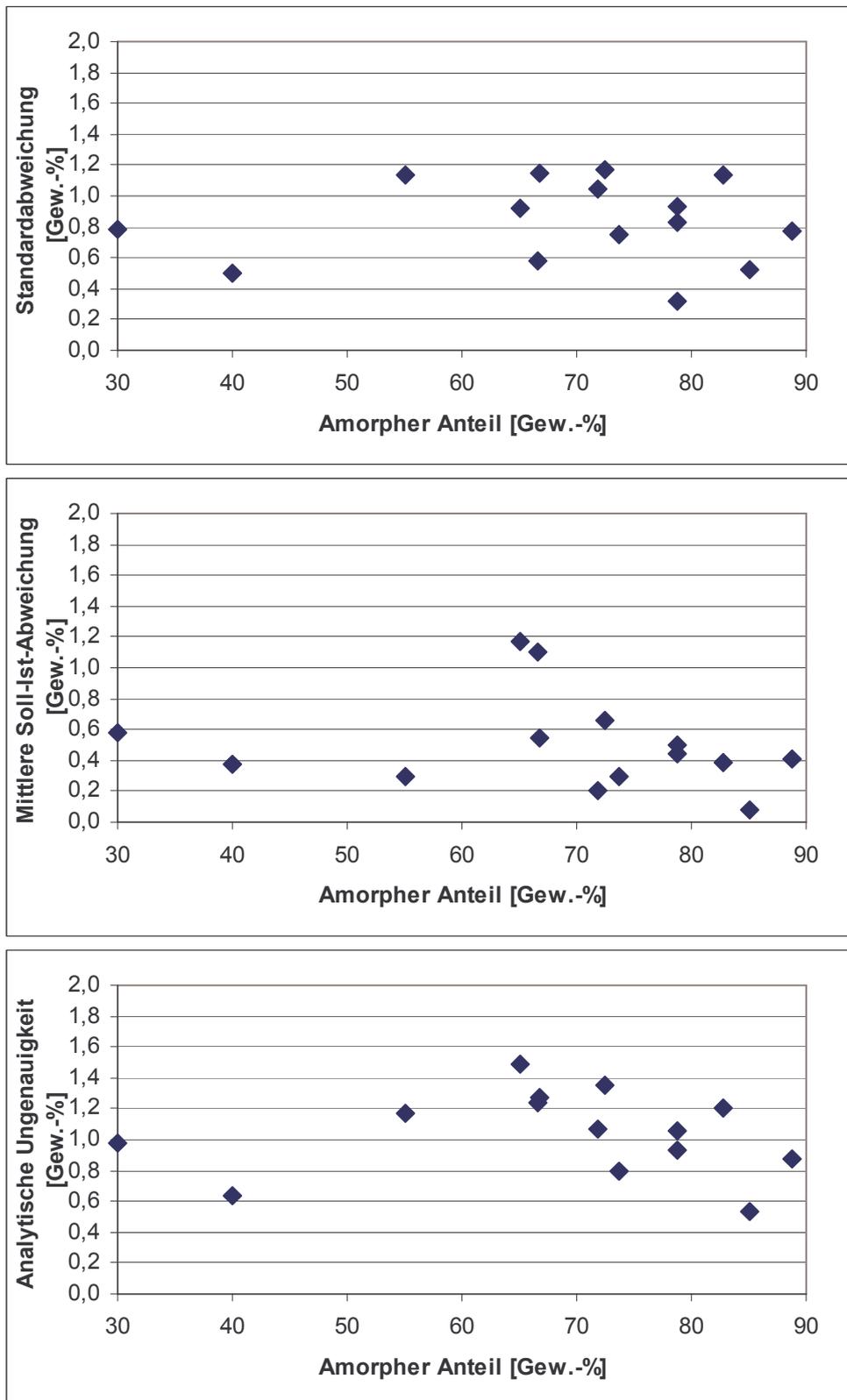


Abb. 34: Gegenüberstellung von Standardabweichung, mittlerer Soll-Ist-Abweichung und analytischer Ungenauigkeit in Abhängigkeit des amorphen Anteils bei Asche-Modellmischungen.

Abbildung 34 zeigt in Analogie zu Abbildung 33 die Daten für Asche-Modellmischungen. Bei den Asche-Modellmischungen ist kein Trend zu beobachten. Die Asche-Modellmischungen sind wesentlich komplexer. Ausgehend von 16 Phasen (15 Asche-Phasen plus Standard) bei der Quantifizierung ist die Wahrscheinlichkeit einer Fehlberechnung des Standards und dadurch des amorphen Anteils 1 zu 15 gegenüber 1 zu 2 bei Schlacken. Durch die Rietveld-Verfeinerung sind die Berechnungen für die kristallinen Phasen gekoppelt. Wird für eine Phase ein zu hoher Anteil berechnet, verringern sich zwangsläufig die Anteile aller anderen Phasen. Kommt es nun zu einer fehlerhaften Verfeinerung einer kristallinen Phase und nicht des Standards, so wird der daraus resultierende Quantifizierungsfehler anteilig auf den Standard und die restlichen 14 Phasen bei Aschen bzw. auf die verbleibende eine Phase bei Schlacken verteilt. Das bedeutet, ein Verfeinerungsfehler einer einzelnen Phase wirkt sich auf die Quantifizierung bei Aschen geringer aus als bei Schlacken. Daher sollte sich die Standardabweichung für die Bestimmung des amorphen Anteils verringern (insbesondere bei relativ geringen amorphen Anteilen). Andererseits bedeuten 16 Phasen in Aschen gegenüber 3 Phasen in Schlacken eine größere Anfälligkeit für zufällige Fehler wie Textureffekte durch die Probenpräparation. Bei niedrigen amorphen Gehalten lassen sich derartige Textureffekte besser bei der Verfeinerung berücksichtigen als bei hohen. Dementsprechend wirken sich Textureffekte auf Quantifizierungen stärker bei hohen amorphen Anteilen aus.

7.2 Quantifizierung der Hochofenschlacken und Vergleich der Rietveldmethode mit alternativen Methoden

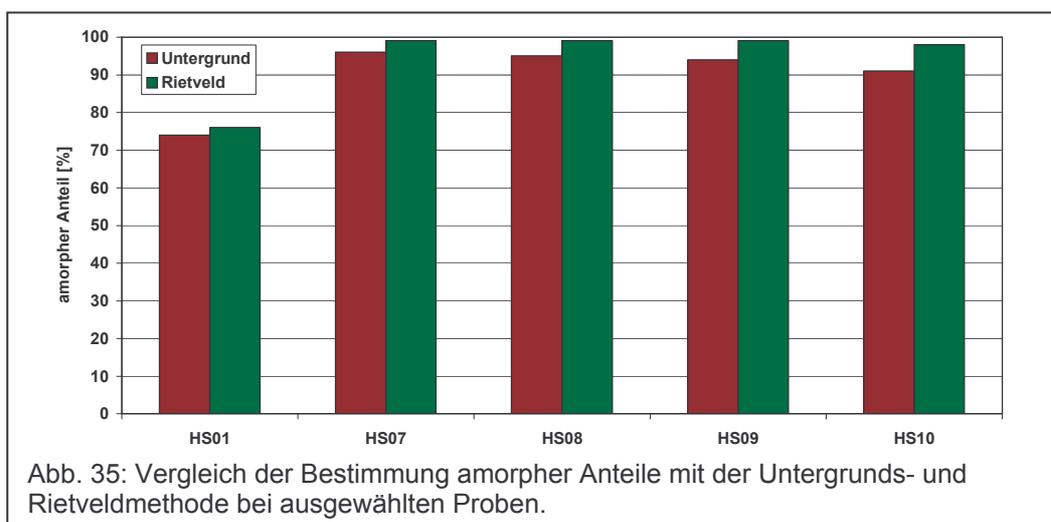
Bei den Untersuchungen mit den Modellmischungen konnten gute Ergebnisse in Hinblick auf Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erzielt werden. Für die kristallinen Bestandteile ergaben sich Bestimmungsgrenzen von $\geq 2\%$ bei einer Genauigkeit von $\pm 1\%$. Die Ergebnisse Test mit Schlackeproben mit Mehrfachpräparationen, unterschiedlichen Präparatoren und verschiedenen Labors lagen alle in diesem Genauigkeitsbereich. Während der Tests kam es zu keinen Computer-Abstürzen. Somit ist die Tauglichkeit der Methode für den Einsatz im industriellen Umfeld erwiesen.

Die Methode ist ausschließlich für quantitative Analysen von Melilith und Merwinit in Hochofenschlacken geeignet. Für eine kristallografische Analyse insbesondere des Melilithes ist diese Methode ungeeignet. Wegen des hohen Untergrundes können nur wenige (1...3) Peaks ausgewertet werden. Um eine solche Analyse durchzuführen, müßte eine wesentlich aufwendigere Präparation zur Reduktion des amorphen Anteiles erfolgen. Da jedoch eine kristallografische Analyse nicht zu den Zielen der Arbeit gehörte, wurden keine dahingehenden Versuche durchgeführt.

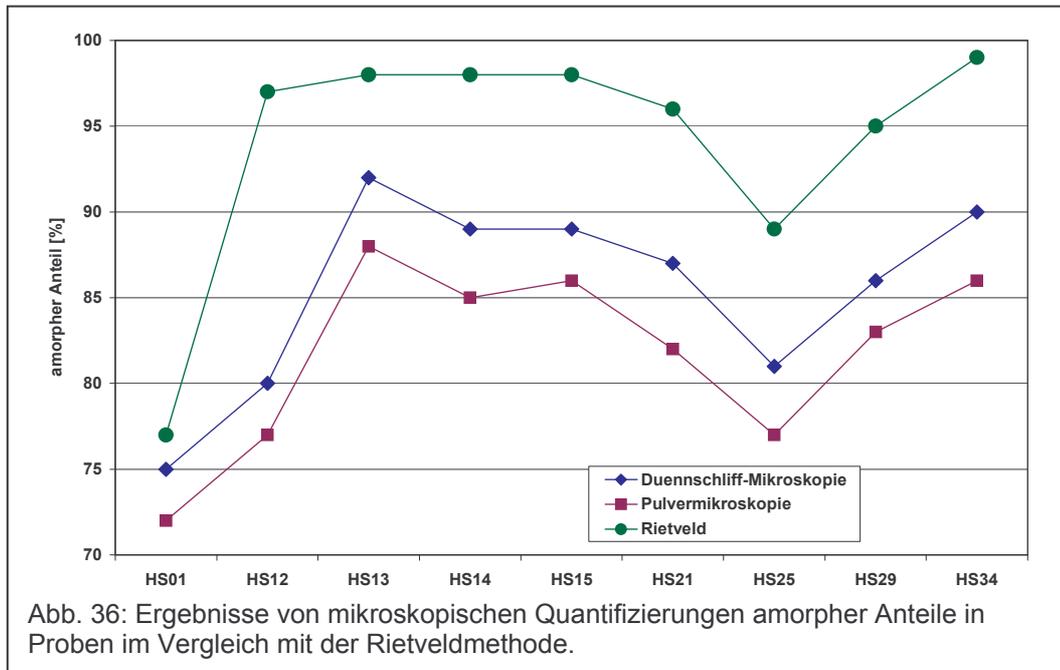
Um die in dieser Arbeit entwickelte Methode empfehlen zu können, muß diese mit Alternative verglichen werden. Die eingesetzten alternativen Methoden sind praktisch erprobt und werden derzeit auch im industriellen Rahmen verwendet. Um praktisch eingesetzt werden zu können, muß die Rietveldmethode ihre Vorteile gegenüber jenen alternativen Methoden zur Bestimmung amorpher Anteile in direkten Vergleichen zeigen. Es wurden daher einige Proben mikroskopisch bzw. anhand der Untergrundhöhe der Röntgenbeugungs-diagramme quantifiziert. Vergleichskriterien sind einerseits die erzielten Quantifizierungen und andererseits der benötigte Aufwand.

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse kann eigentlich nur zwischen der Untergrundhöhen-Quantifizierung und der Rietveld-Quantifizierung erfolgen. Ergebnisse von Mikroskopie und Rietveld-Quantifizierung sind nicht direkt vergleichbar, da mit der Mikroskopie Volumenanteile und der Rietveldmethode Gewichtsanteile bestimmt werden. Für Anwender in der Industrie sind häufig nicht die absoluten Phasenanteile selbst sondern Veränderungen im Phasenbestand und damit verbundene Eigenschaften von Interesse. In der Baustoffindustrie sind das beispielsweise Festigkeiten oder das Hydratationsverhalten der Produkte. Um einen potentiellen Anwender von der Eignung der Rietveldmethode zu überzeugen, genügt es häufig, eine Korrelation der Ergebnisse der Rietveldmethode mit den Ergebnissen bisher verwendeter Methoden nachzuweisen.

In Abbildung 35 sind die Ergebnisse von Quantifizierungen amorpher Anteile mit der Untergrunds- und der Rietveldmethode vergleichend dargestellt. Zwischen den Ergebnissen beider Methoden besteht eine maximale Differenz von 7% bei der Probe HS10. Dies entspricht der Summe der Standardfehler beider Methoden. Die minimale Differenz von 2% bei Probe HS01 entspricht dem Standardfehler der Rietveld-Quantifizierung. Unter Beachtung der Fehlerintervalle stimmen die Ergebnisse beider Methoden überein.



Die Ergebnisse mikroskopischer Bestimmungen amorpher Anteile zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Rietveld-Quantifizierungen (vgl. Abb. 36). Die Absolutwerte sind, wie bereits erwähnt wurde, nicht direkt vergleichbar. Innerhalb einer Probenserie können Trends in der Größe der amorphen Anteile mit beiden methodischen Ansätzen ermittelt werden.



Der Vergleich zwischen Pulver- und Dünnschliffmikroskopie zeigt, daß die Pulvermikroskopie generell geringere Werte für amorphe Anteile ergibt als mit der Dünnschliffmikroskopie ermittelt werden. Dieser Effekt kann mit der in der Einleitung diskutierten Überschätzung der kristallinen Anteile bei mikroskopischen Untersuchungen begründet werden.

Die Ergebnisse von Quantifizierungen amorpher Anteile zeigen, daß die Rietveldmethode die anderen Methoden ersetzen kann. Hinsichtlich einer Gesamt-Analysendauer von weniger als einer Stunde sind Rietveldmethode und Pulver-Mikroskopie gleichwertig. Die beiden anderen Methoden benötigen mehrere Tage pro Analyse. Ein Standardfehler kleiner $\pm 3\%$ wird von der Rietveldmethode und der Dünnschliff-Mikroskopie erreicht. Pulver-Mikroskopie und Untergrund-Methode sind mit einem Standardfehler von $\pm 5\%$ deutlich ungenauer. Die Rietveldmethode ist derzeit als einzige der betrachteten Methoden automatisiert einsetzbar. Zur Anwendung der Rietveldmethode ist die vollständige qualitative Kenntnis des kristallinen Phasenbestandes notwendig, während die drei anderen Methoden ohne diese Kenntnis eingesetzt werden können. Die zusammenfassende Betrachtung der Argumente zeigt, daß die Rietveldmethode bei qualitativer Kenntnis des Phasenbestandes den anderen drei Methoden vorzuziehen ist.

7.3 Quantifizierung von Flugaschen und Vergleich der Methode mit internem Standard und der „Virtual standard method“

Die Meßfehler, deren Standardabweichung und damit auch die analytische Ungenauigkeit zeigen in den drei Entwicklungsstufen insgesamt betrachtet eine vergleichbare Größenordnung. Dies zeigt einerseits die gute Anpassung der Steuerdatei. Andererseits ist dies auch ein Hinweis, daß die wesentlichste Fehlerquelle die Probenpräparation ist.

Mit Ausnahme für den amorphen Anteil ergeben sich als analytische Ungenauigkeiten rein rechnerisch Werte, die zum Teil deutlich unter 1,0% liegen. Praktische Erfahrungen zeigen jedoch, daß pauschale, ganzzahlig gerundete Angaben der Ergebnisse und Ungenauigkeiten für Routine-Analysen geeigneter sind. Dementsprechend werden für die kristallinen Phasen mit Ausnahme von Mullit die Nachweisgrenzen mit 1%, die Bestimmungsgrenzen mit 2% und die Ungenauigkeit mit $\pm 1\%$ sowie für den amorphen Anteil die Ungenauigkeit mit $\pm 2\%$ festgelegt. Aus dieser ergibt sich formal eine Bestimmungsgrenze von 3%. Da die Bestimmung des amorphen Anteils indirekt erfolgt, ist die Angabe einer Nachweisgrenze nicht sinnvoll.

Mullit muß differenzierter betrachtet werden. Obgleich im Mittel bei den Analysen eine hohe Genauigkeit erreicht wurde, zeigen die einzelnen Ergebnisse häufig eine große Standardabweichung. Formal ergibt sich eine analytische Ungenauigkeit von $\pm 0,7\%$. Dies ist auf die größere Anzahl von 10 Meßreihen mit weniger als 10% Mullit gegenüber von 5 Meßreihen mit $\geq 10\%$ Mullit zurückzuführen. Bei mehr als 10% Mullit beträgt die analytische Ungenauigkeit $\pm 1,3\%$, bei weniger als 10% nur noch $\pm 0,5\%$. Als pauschale, ganzzahlig gerundete Werte für Mullit-Analysen sind daher 2% Nachweisgrenze, 4% Bestimmungsgrenze und $\pm 2\%$ Ungenauigkeit den formalen 1%, 2% & $\pm 1\%$ vorzuziehen.

Der Test der „Virtual standard method“ war erfolgreich. Wie sich bereits bei dem stichprobenartigen Test mit Hochofenschlacken andeutete (vg. Abschnitt 6.1.4) zeigen auch die Ergebnisse bei den Flugaschen-Modellmischungen eine sehr gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. Die Streuungen der Meßwerte um die jeweiligen Mittelwerte wie auch die Abweichung der Mittelwerte von den erwarteten Werten liegen für beide Methoden in der gleichen Größenordnung. Tendenziell erscheint die „Virtual Standard Method“ etwas weniger fehleranfällig. Dies ist auf die einfachere Präparation zurückzuführen. Generell können damit beide Methoden im Rahmen der ermittelten Ungenauigkeiten als äquivalent angesehen werden.

Einige statistische Parameter zur Beurteilung der Güte der Quantifizierung sind in Tabelle 22 wiedergegeben. Die Korrelationskoeffizienten zwischen Soll- und Istwerten

liegen für beide Methoden nahe bei 1. Dies bedeutet eine hohe Linearität und zeigt somit die Eignung der beiden Steuerdateien für die Quantifizierung in den getesteten Konzentrationsbereichen. Die mittlere Streuung zumeist deutlich größer als die mittlere Sollwert-Istwert-Differenz. Somit besteht keine systematische Abweichung zwischen Soll- und Istwerten. Die ermittelten analytischen Ungenauigkeiten liegen mit maximal $\pm 1,5\%$ deutlich unter dem angestrebten Maximum von $\pm 3\%$. In Analogie zu den Hochofenschlacken erscheint es sinnvoll, Ergebnisse ganzzahlig anzugeben. Dementsprechend können vorläufig die analytischen Ungenauigkeiten mit $\pm 1\%$ (im Falle des amorphen Anteils bei Bestimmung mit internem Standard $\pm 2\%$) und somit die Nachweisgrenzen mit 1% und die Bestimmungsgrenzen mit 2% angegeben werden.

Tabelle 22: Statistische Auswertung der Quantifizierung der ersten Gruppen von Modellmischungen. R ... Koeffizient bei linearer Regression ($y=x$) von Soll- und Istwerten, $|x_m-x_0|$... Betrag der mittleren Abweichung zwischen Soll- und Istwerten, σ_m ... mittlere Standardabweichung, u ... analytische Ungenauigkeit, amo ... amorpher Anteil, an ... Anhydrit, gy ... Gips, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, mu ... Mullit, qz ... Quarz, SD ... Standardabweichung; R ohne Einheit, alle anderen Angaben in Gew.-%.

	interner Standard				Virtual standard method			
	R	$ x_M-x_0 $	σ_m	u	R	$ x_M-x_0 $	σ_m	u
amo	0,997	0,4	1,4	1,5	0,999	0,4	0,8	0,9
an	0,991	0,2	0,5	0,5	0,993	0,1	0,4	0,4
gy	0,981	0,3	0,3	0,5	0,993	0,1	0,3	0,3
he	0,987	0,2	0,4	0,4	0,989	0,2	0,4	0,4
ma	0,980	0,2	0,4	0,5	0,992	0,2	0,2	0,3
mu	0,994	0,7	1,0	1,2	0,996	0,5	0,7	0,9
qz	0,992	0,1	0,5	0,5	0,997	0,2	0,3	0,4

7.4 Ein exemplarischer Anwendungsfall

Nachdem eine Methode für Routineanalysen des Phasenbestandes von Hochofenschlacken und Flugaschen entwickelt wurde, bleibt die Frage, wozu die Quantifizierung dienen kann.

Die quantitative Phasenanalyse von Hochofenschlacken und Flugaschen hat einen dreifachen Hintergrund. Die Materialien werden als Rohstoffe für die Zementherstellung verwendet. Die quantitative Kenntnis der Phasenzusammensetzung ermöglicht, deren Einfluß auf Produkteigenschaften zu ermitteln. Mit dieser Kenntnis wiederum kann man Rezepturen optimieren und ungeeignete Aschen oder Schlacken von der Verwendung ausschließen. Nach einer solchen Produktoptimierung benötigt man dann eine geeignete Qualitätskontrolle für die eingesetzten Rohstoffe.

Bei Hochofenschlacken ist in erster Line der amorphen Anteil wichtig, da nur dieser hydraulisch reagiert. Die Zusammensetzung des kristallinen Anteils hat demgegenüber eine untergeordnete Bedeutung. Melilith und Merwinith können als hydraulisch inert angesehen werden.

Flugaschen sind differenzierter zu betrachten. Sie können hydraulische, puzzolanische und inerte Komponenten enthalten. McCarthy et al. (1990) haben keine allgemeine Korrelation des Phasenbestandes mit zementären Eigenschaften gefunden; nur die Korngrößen ließen sich mit Festigkeiten korrelieren.

Parallel zur Entwicklung der Quantifizierungsmethode in der vorliegenden Arbeit wurden in einem anderen Projekt Flugaschen hinsichtlich ihrer Verarbeitungseigenschaften untersucht. Dies gab die Gelegenheit für einen Test des Einflusses des Phasenbestandes auf die Produkteigenschaften. In jenem Projekt wurden einige Flugascheprouben verwendet, um Mikrobetone herzustellen. Die Rezeptur selbst ist unbekannt. Es ist lediglich bekannt, daß die einzige Variation in der Verwendung verschiedener Flugaschen besteht. Diese Mikrobetone wurden auf verschiedene Eigenschaften getestet, unter anderem auf Druckfestigkeit und lösliche Alkalien. Nach persönlicher Mitteilung von Ch. Famy ergaben sich die in Tabelle 23 dokumentierten Werte. Mit multiplen linearen Korrelationen wurde nun getestet, welche der chemisch-mineralogischen Parameter die Variationen bei den Druckfestigkeiten erklären können. Die Anzahl der Variablen wurde schrittweise reduziert, um die Anzahl der Freiheitsgrade zu minimieren. Gleichzeitig wurde ein Korrelationskoeffizient von rund 0,9 angestrebt. Die Korrelationen sind in Tabelle 24 dokumentiert.

Nebenbei wurde noch ein interessanter Effekt beobachtet. Es besteht ein Zusammenhang zwischen der Menge an löslichen Alkalien im Mikrobeton und den BaO- und SrO-Gehalten in den verwendeten Flugaschen (vgl. Abb. 37). Die Ursache für diesen Effekt ist jedoch nicht bekannt.

Tab. 23: Druckfestigkeiten und Gehalte an löslichen Alkalien von Mikrobetonen mit verschiedenen Flugaschen; Rc24 ... Druckfestigkeit nach 24h, Rc90 ... Druckfestigkeit nach 90 Tagen

Probe	Rc24	Rc90	lösliches (K ₂ O+Na ₂ O)
FA003	8,52	55,39	0,11
FA028	9,14	57,65	1,22
FA058	10,69	56,02	0,02
FA059	10,61	59,08	0
FA066	16,12	52,64	2,37
FA072	11,70	56,41	0,99
FA086	8,40	56,95	0,04
FA094	15,23	46,74	3,20
FA098	9,76	58,28	0,28
FA133	11,81	56,15	0,95
FA140	9,14	58,24	0,02
FA141	10,84	55,26	0
FA142	11,82	64,83	0
FA143	11,31	64,16	0
FA144	11,52	63,46	0,29
FA145	11,08	46,37	0
FA146	12,00	51,28	0
FA147	9,47	48,95	0
FA148	10,30	56,13	0

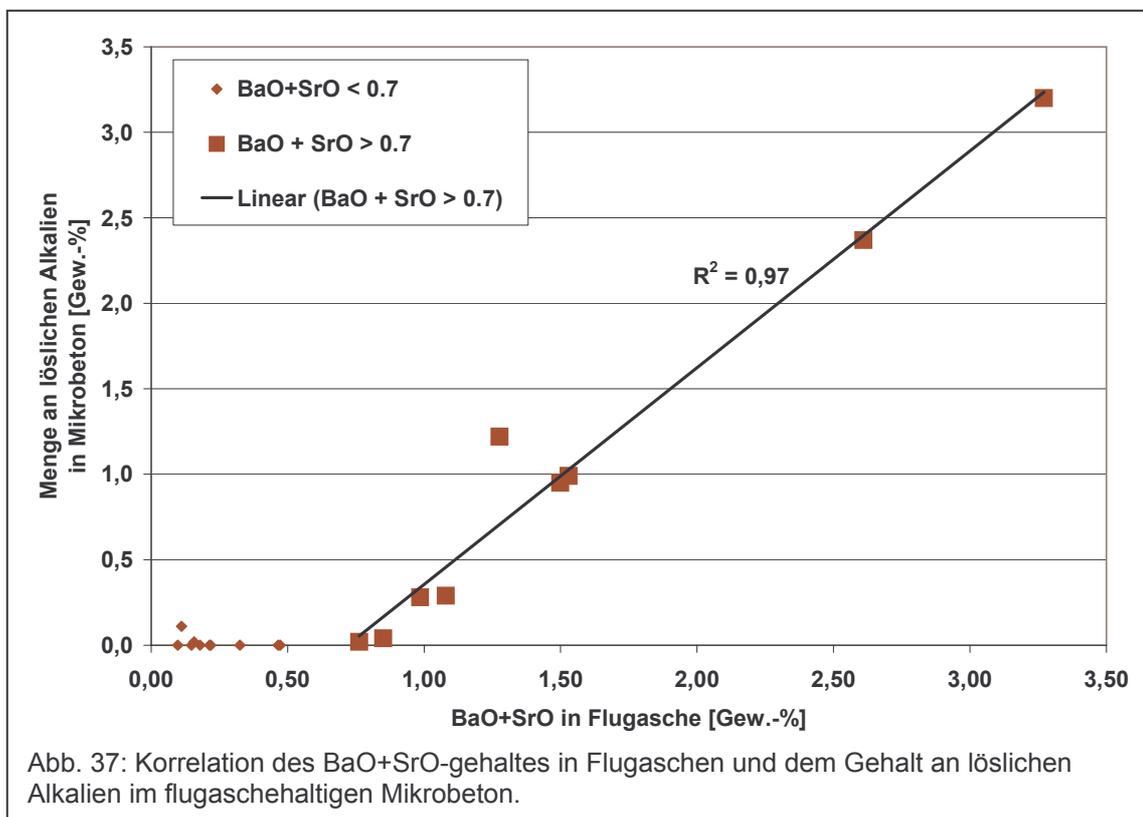


Abb. 37: Korrelation des BaO+SrO-gehaltes in Flugaschen und dem Gehalt an löslichen Alkalien im flugaschehaltigen Mikrobeton.

Tab. 24: Ergebnisse der multiplen linearen Regressionen; Rc24 ... Druckfestigkeit nach 24h, Rc90 ... Druckfestigkeit nach 90 Tagen, R² ... Korrelationskoeffizient, SD ... Standardabweichung, SD res ... residuale Standardabweichung.

Rc24	SD res	0,69	Rc90	SD res	2,30	Rc90:Rc24	SD res	0,37
	R ²	0,91		R ²	0,89		R ²	0,90
Parameter	Koeffizient	SD	Parameter	Koeffizient	SD	Parameter	Koeffizient	SD
Al ₂ O ₃	0,34	0,02	Al ₂ O ₃	1,05	0,30	CaO	0,13	0,01
Na ₂ O+BaO+SrO	0,62	0,10	CaO+MgO	0,25	0,07	BaO	-3,15	0,28
SO ₃	1,12	0,33	amo	0,36	0,07	amo	0,06	0,00
P ₂ O ₅	-1,69	0,57	mul	0,14	0,14	mul	0,05	0,00
qzt	0,12	0,04	fli	2,83	1,18			
the	-0,62	0,24	the	-2,44	0,48			

Aufgrund der unbekanntem Rezeptur und der geringen Stichprobenzahl können natürlich keine allgemeingültigen Aussagen gemacht werden. Es ergeben sich aber Hinweise auf Einflußfaktoren der Flugaschen auf die Festigkeitsentwicklung. Generell ist ersichtlich, daß die Variationen der Festigkeiten durch Kombinationen aus chemischen und Phasengehalten beschrieben werden können. Betrachtet man die Parameter genauer, lassen sich differenzierte Schlußfolgerungen für weiterführende Studien ziehen.

Die Druckfestigkeit nach 24 Stunden läßt sich mit 5 Einzel(Al₂O₃, SO₃, P₂O₅, Quarz & Thenardit)- und einer Summen(Na₂O + BaO + SrO)-Variablen beschreiben. Es sind also 4 chemische und zwei mineralogische Variablen. Ausgehend von den untersuchten Parametern ist der Beitrag der Flugasche zur Frühfestigkeit also überwiegend chemischer Natur. Wie zuvor festgestellt kann der BaO- und SrO-Gehalt als Maß für die löslichen Alkalien aufgefaßt werden. Zwei der sechs Variablen beschreiben demnach den Alkalieintrag durch die Flugasche. Nimmt man noch die Variablen SO₃ und P₂O₅ hinzu, wird deutlich, daß Flugaschen die frühen Festigkeiten der zementären Materialien wesentlich über den Eintrag von hydratationsbeschleunigenden oder -verzögernden Komponenten beeinflussen. Ein Beitrag über hydraulisch aktive Komponenten (z.B. latenthyaerische Glasphase) scheint von höchstens untergeordneter Bedeutung zu sein.

Die Druckfestigkeit nach 90 Tagen läßt sich ebenfalls mit 5 Einzel(Al₂O₃, amorpher Anteil, Mullit, Freikalk & Thenardit)- und einer Summen(CaO + MgO)-Variablen beschreiben. Die späten Festigkeiten sind demnach wesentlich stärker vom Phasenbestand abhängig als es die frühen Festigkeiten sind. Dabei spielen sowohl hydraulisch aktive wie auch inerte Phasen eine Rolle. Als chemische Variable ist die CaO+MgO-Summe besonders interessant. Der CaO-Gehalt einer Flugasche kann als Indikator für latenthyaerischen oder puzzolanartigen Charakter von Flugaschen

gelten. Zu den späten Festigkeiten tragen Flugaschen demnach sowohl durch physikalische Effekte (inerte Phasen) wie auch chemisch bei. Für Untersuchungen nach der Art des Beitrages wird zwischen den A- und B-Typen (= F bzw. C nach ASTM), d.h. zwischen Aschen mit puzzolanartiger oder latentlydraulischer Glasphase zu unterscheiden sein. Vermutlich werden bei ersteren eher physikalische Effekte (z.B. Veränderung der Korngrößenverteilung) und bei letzteren eher chemische Effekte von Bedeutung sein.

Das Verhältnis von 90-Tage- zu 24-Stunden-Druckfestigkeit läßt sich mit 4 Einzelvariablen (BaO, CaO, amorpher Anteil & Mullit) beschreiben. Es fällt sofort auf, daß die Festigkeitsentwicklung mit weniger Variablen zu beschreiben ist, als es die Festigkeiten selbst sind. Diese Beschreibung ist durch zwei chemische und zwei mineralogische Parameter möglich. BaO ist vermutlich wie oben beschrieben ein Maß für den Gehalt an löslichen Alkalien und CaO vermutlich für die hydraulisch aktiven Komponenten. Mit dem amorphen Anteil und dem Mullitanteil sind zwei Hauptphasen in der Korrelation enthalten. Es läßt sich jedoch nicht per se sagen, wie aktiv der amorphe Anteil ist. Tendenziell deutet ein hoher Mullitanteil darauf, daß es sich um eine Typ-F-Flugasche (nach ASTM) handelt.

Der stichprobenartige Charakter der beschriebenen Untersuchungen läßt zwar keine allgemeingültige Aussage über den Einfluß des Phasenbestandes der Flugaschen auf die Eigenschaften von flugaschehaltigen zementären Produkten zu. Allerdings lassen die Ergebnisse weiterführende Untersuchungen lohnenswert erscheinen. Besonders interessant erscheinen Studien zum Charakter der amorphen Phasen sowie welchen Einfluß (puzzolanisch oder mechanisch) Mullit auf die Festigkeit der Produkte hat.

Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildungen

Abb. 1: Dr. Hugo M. Rietveld.	6
Abb. 2: Vergleich der Nutzungsraten von Hochofenschlacken als Zementrohstoff in der Europäischen Union im Jahr 2000.	11
Abb. 3: Vergleich der Nutzungsraten von Flugaschen als Zementrohstoff in der Europäischen Union im Jahr 2000.	12
Abb. 4: Strahlengang eines Bragg-Brentano-Diffraktometers nach BrukerAXS.	15
Abb. 6: Zwei Beispiele für die unvermeidliche Unterschätzung des amorphen Anteils bei lichtmikroskopischer Quantifizierung von Proben mit schwach gefärbten oder farblosen Gläsern.	19
Abb. 6: Die Oberfläche von TOPAS.	21
Abb. 7: Allgemeiner Graph der Gleichung (5).	26
Abb. 8: Zur Erläuterung des Analysenfehlers anhand des allgemeinen Graphs der Gleichung (5).	27
Abb. 9: Graphen der Gleichung (5) für unterschiedliche Zumischungen an Standard.	27
Abb. 10: Graphische Darstellung des Verlaufes des Anstieges der Formel (5) in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Standards bei verschiedenen amorphen Gehalten in der Probe entsprechend Formel (8).	28
Abb. 11: Kontamination der Probe beim Aufmahlen.	32
Abb. 12: Diffraktogramm der Probe HS03.	42
Abb. 13: Diffraktogramme der Probe HS01 im amorphisierten, originalen und auskristallisierten Zustand.	42
Abb. 14: Zwei Beispiele mikroskopischer Aufnahmen der Probe HS01.	43
Abb. 15: Elektronenmikroskopische Aufnahme (SE) eines Kornes der Probe HS01.	44
Abb. 16: Darstellung des Systems der Modellmischungen.	50
Abb. 17: Korrelationen zwischen Einwaagen an Glas und analysierten Gehalten an amorphem Anteil bzw. Einwaagen und analysierten Gehalten an Melilith bei Modellmischungen Melilith + Glas.	52
Abb. 18: Korrelationen zwischen Einwaagen an Glas und analysierten Gehalten an amorphem Anteil bzw. Einwaagen und analysierten Gehalt an Merwinit bei Modellmischungen Merwinit + Glas.	54
Abb. 19: Grafische Darstellung einer Serie von Verfeinerungen von Melilith-Merwinit-Modellmischungen mit 93% amorphen Anteil.	56
Abb. 20: Korrelation zwischen Einwaage und analysiertem Gehalt an Melilith für alle Modellmischungen.	58
Abb. 21: Korrelation zwischen Einwaage und analysiertem Gehalt an Merwinit für alle Modellmischungen.	59
Abb. 22: Korrelation zwischen Einwaage an Glas und analysiertem amorphen Gehalt für alle Modellmischungen.	60

Abb. 23: Entwicklung der Standardabweichungen in Abhängigkeit des amorphen Anteils für alle Modellmischungen.	61
Abb. 24: Momentaufnahme der simulierten Routine-Anwendung der Rietveldmethode zur Quantifizierung von Hochofenschlacken.	64
Abb. 25: Qualitative Beobachtungshäufigkeit der 22 identifizierten Phasen in den 149 Flugascheproben.	68
Abb. 26: Variabilität der Hauptelement-Gehalte in den untersuchten Flugaschen.	71
Abb. 27: Häufigkeitsverteilungen der SiO ₂ - und Na ₂ O-Gehalte in den untersuchten Flugaschen.	72
Abb. 28: Häufigkeitsverteilungen der Al ₂ O ₃ - und CaO-Gehalte in den untersuchten Flugaschen.	72
Abb. 29: Vergleich der Klassifikation von Flugaschen nach ASTM und nach Lage des amorphen „Signals“.	74
Abb. 30: Vergleich der Lage des amorphen „Signals“ mit SiO ₂ - und CaO-Gehalten.	74
Abb. 31: Vergleich der Lage des amorphen „Signals“ mit Al ₂ O ₃ -Gehalten.	75
Abb. 32: Vergleich der Lage des amorphen „Signals“ mit Na ₂ O-Gehalten.	75
Abb. 33: Gegenüberstellung von Standardabweichung, mittlerer Soll-Ist-Abweichung und analytischer Ungenauigkeit in Abhängigkeit des amorphen Anteils bei Schlacke-Modellmischungen.	87
Abb. 34: Gegenüberstellung von Standardabweichung, mittlerer Soll-Ist-Abweichung und analytischer Ungenauigkeit in Abhängigkeit des amorphen Anteils bei Asche-Modellmischungen.	88
Abb. 35: Vergleich der Bestimmung amorpher Anteile mit der Untergrunds- und Rietveldmethode bei ausgewählten Proben.	90
Abb. 36: Ergebnisse von mikroskopischen Quantifizierungen amorpher Anteile in Proben im Vergleich mit der Rietveldmethode.	91
Abb. 37: Korrelation des BaO+SrO-Gehaltes in Flugaschen und dem Gehalt an löslichen Alkalien im flugaschehaltigen Mikrobeton.	95

Tabellen

Tab. 1: Ergebnisse chemischer Analysen der ersten zehn Proben.	45
Tab. 2: Ergebnisse der Dünnschliffauszählungen für die Probe HS01.	47
Tab. 3: Ergebnisse der Quantifizierungstests zur Pulvermikroskopie.	47
Tab. 4: Test der Untergrundhöhen-Quantifizierung.	48
Tab. 5: Zusammenfassung der Quantifizierung der Melilith+Glas-Referenzmischungen.	51
Tab. 6: Zusammenfassung der Quantifizierung der Merwinit+Glas-Referenzmischungen.	53
Tab. 7: Zusammenfassung der Quantifizierung der Melilith+Merwinit+Glas-Referenzmischungen.	57
Tab. 8: Ergebnisse von Mehrfachmessungen einmal präparierter Proben.	62
Tab. 9: Ergebnisse von Analysen mehrfach präparierter Proben.	63
Tab. 10: Ergebnisse von Analysen der Probe HS01 verschiedener Präparatoren.	63

Tab. 11: Ergebnisse der Quantifizierung der Probe HS52 im Ringversuch.	64
Tab. 12: Vergleich der Quantifizierungen mit internem Standard und mit der „Virtual standard method“.	65
Tab. 13: Lage des amorphen „Signals“ (in °2θ) in Flugascheproben.	69
Tab. 14: Zusammensetzung der Flugaschen-Modellmischungen.	77
Tab. 15: Zusammenfassung der Ergebnisse der Quantifizierung der ersten Gruppe von Modellmischungen.	78
Tab. 16: Erste Quantifizierungen im 6-Phasen-System.	79
Tab. 17: Quantifizierung der zweiten Gruppe von Modellmischungen.	80
Tab. 18: Quantifizierung der dritten Gruppe von Modellmischungen.	81
Tab. 19: Ergebnisse des Reproduzierbarkeitstest im Vergleich mit den anhand Modellmischungen ermittelten analytischen Ungenauigkeiten.	83
Tab. 20: Quantitative Phasenanalysen mit NIST Referenzmaterialien unter Angabe der Standardfehler.	84
Tab. 21: Vergleich von quantitativen Phasenanalysen mit NIST Referenzmaterialien unter Angabe der analytischen Ungenauigkeiten bzw. der Standardfehler.	85
Tab. 22: Statistische Auswertung der Quantifizierung der ersten Gruppe von Modellmischungen.	93
Tab. 23: Druckfestigkeiten und Gehalte an löslichen Alkalien von Mikrobetonen mit verschiedenen Flugaschen.	95
Tab. 24: Ergebnisse der linearen Regressionen.	96

Literaturverzeichnis

ALLMANN, R., 1994: Röntgen - Pulver - Diffraktometrie. Verlag Sven von Loga.

ASTM C618-92A, 1994: Standard Specification for Fly Ash and Raw or Calcined Natural Pozzolan for Use as Mineral Admixture in Portland Cement Concrete. American Society for Testing and Materials, Annual Book of ASTM Standards, Volume 04.02, West Conshohocken, Pennsylvania.

BERGMANN, J., 1984: Beiträge zur Auswertung und Versuchsplanung in der Röntgenpulverdiffraktometrie. Dissertationsschrift, Dresden.

BERGMANN, J., KLEEBERG, R., TAUT, T. AND HAASE A., 1997: Quantitative Phase Analysis Using a New Rietveld Algorithm - Assisted by Improved Stability and Convergence Behaviour. Adv. X-ray Anal. 40 (Kontakt/download BGMN-Software: www.bgm.de).

BISH, D. L. & REYNOLDS, R. C., 1989: Sample Preparation for X-Ray Diffraction. Reviews in Mineralogy, Modern Powder Diffraction, American Mineralogical Society, 20.

BRENNAN, R., 2002: Coal Combustion Products Utilisation Technology in Europe. Präsentation anlässlich des „Advanced Clean Coal Technology International Symposium“ in Tokio. Online Dokument (download unter <http://www.ccu.or.jp/seika/kokusai2002/prgm3-1.PDF>).

CANADIAN STANDARDS ASSOCIATION: CSA A23.5 „Supplementary Cementing Materials“. in: CSA-A3000-98 „Cementitious Materials Compendium“.

CEMBUREAU, 2001: Annual report 2000. Online Dokument (download unter <http://www.cembureau.be/Documents/Publications/Annual%20Reports/Annual%20Report%202000.pdf>).

CHEARY, R. W. & COELHO, A. A., 1992: A fundamental parameters approach of X-ray line-profile fitting. J. Appl. Cryst., 31, 347-369.

COALE, R. D., WOLHUTER, C. W., JOCHENS, P. R. & HOWAT, D. D., 1973: Cementitious properties of metallurgical slags. Cement and Concrete Research, 3, 81-95.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997a: Mullite. in: DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997: ROCK-FORMING MINERALS Volume 1A Orthosilicates. The Geological Society, London, 742-758.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997b: Melilite Group. in: DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997: ROCK-FORMING MINERALS Volume 1B Disilicates and Ring Silicates. The Geological Society, London, 285-315.

DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997c: Merwinite. in: DEER, W. A., HOWIE, R. A. & ZUSSMAN, J., 1997: ROCK-FORMING MINERALS Volume 1B Disilicates and Ring Silicates. The Geological Society, London, 256-262.

ELLISON, S. L. R., ROSSLEIN, M. & WILLIAMS, A., 2000: EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Online Dokument (download unter www.measurementuncertainty.org).

FÜLLMANN, T., 1997: Quantitative Rietveld-Phasenanalyse von Tonerdezementen. Dissertationsschrift, Erlangen-Nürnberg.

GUALTIERI, A. F. & ZANNI, M., 1998: Quantitative Determination of Crystalline and Amorphous Phase in Traditional Ceramics by Combined Rietveld-RIR Method. Materials Science Forum Vols. 278-281, 834-839.

GMELIN INSTITUT, 1998: ICSD Datenbank. CD-ROM, Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe (Kontakt: V. Greiner unter vg@fiz-karlsruhe.de).

GÖSKE, J., SCHUCKMANN, W. K., COSTA, M. L., PÖLLMANN, H. & ANGÈLICA, R. S., 1997: Determinação quantitativa por difração de raios x de caulinita e quartzo em caulins da amazonia. In: COSTA, M. L. & ANGÉLICA, R. S.: Contribuições à Geologia da Amazônia. V Simpósio de Geologia da Amazônia. Belém do Pará, Brazil, 397-422.

HOWARD, C. J., HILL, R. J., & SUFI, M. A. M., 1988: Quantitative phase analysis by Rietveld analysis of X-ray and neutron diffraction patterns. Chem. Aust. October, 367-369.

HUANG, C. & BEHRMAN, E. C., 1991: Structure and Properties of calcium aluminosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids, 171, 31-45.

INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE MINERALOGIE, 1997-2003: WWW-MINCRYST Online-Datenbank (<http://www.database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>), Russische Akademie der Wissenschaften, Chernogolovka.

KEIL, F. & LOCHER, F. W., 1958: Hydraulische Eigenschaften von Gläsern - 1. Gläser des Systems CaO-SiO₂-Al₂O₃ ohne und mit MgO. Zement-Kalk-Gips, 11, 245-253.

KERN, A. A. & COELHO, A. A., 1998: A new fundamental parameters approach in profile analysis of powder data. Allied Publishers Ltd., ISBN 81-7023-881-1, 144-151.

KLUG, H. P. & ALEXANDER, L. E., 1974: X-Ray diffraction procedures. J. Wiley & Sons Inc., New York.

KÖNIG, U., 2000: Quantitative Phasenanalyse von Eisenerzen mittels Rietveld-Verfeinerung Erstellung einer Methode zur Optimierung, Automatisierung und Prozeßkontrolle bei der Aufbereitung und Gewinnung von Eisenerzen. Diplomarbeit, Halle.

KRAUS, W. & NOLZE, G., 1999: PowderCell for Windows Version 2.3. PC-Programm, Bundesamt für Materialprüfung (BAM), Berlin (Kontakt: W. Kraus unter w.kraus@bam.de, G. Nolze unter gert.nolze@bam.de).

KRONOS INTERNATIONAL, INC., 1997: KRONOS[®] 2220 Titandioxid ein wirtschaftliches Universalpigment für Kunststoffe mit höchster Witterungsbeständigkeit und sehr guten optischen Eigenschaften. Datenblatt Kronos Information 2.2.

LAFARGE, 2001: Building a Sustainable World A First Report on our Economic, Social and Environmental Performance. Online Dokument (download unter <http://www.lafarge.com> bzw. [http://www.lafarge.com/lafarge/lafargeV2.nsf/html/US9E15C0DA47E90CECC1256AE9004F5890/\\$file/devdurUS.pdf](http://www.lafarge.com/lafarge/lafargeV2.nsf/html/US9E15C0DA47E90CECC1256AE9004F5890/$file/devdurUS.pdf)).

LARSON, A. C. & VON DREELE, R. B., 1994: Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 (Programm GSAS, download: <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas/>).

MCCARTHY, G. J., JOHANSEN, D. M., STEINWAND, S. J. & THEDCHANAMOORTHY, A., 1988: X-Ray Diffraction Analysis of Fly Ash. Adv. X-Ray Anal. 31, 331-342.

MCCARTHY, G.J. & JOHANSEN, D.M., 1988: X-Ray Diffraction Study of NBS Fly Ash Standard Reference Materials. Powd. Diff. 3, 156-161.

MCCARTHY, G. J., SWANSON, K. D., KELLER, L. P. & BLATTER, W. C., 1984: Mineralogy of Western Fly Ash. Cem. Concr. Res., 14, 471-478.

MCCARTHY, G. J., SOLEM, J. K., MANZ, O.E. & HASSET, D. J., 1990: Use of a database of chemical, mineralogical and physical properties of North American fly ash to study the nature of fly ash and its utilisation as a mineral admixture in concrete. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 178, 3-33.

MOTZ, H., 2002: Production and Use of Air-Cooled Blastfurnace and Steel Slags. Präsentation anlässlich der „3rd European Slag Conference“ in Keyworth. Online Dokument (download unter <http://www.euroslag.org/media/downloads/Motz.pdf>).

NEUSER, R. D., BRUHN, F., GÖTZE, J., HABERMANN, D. & RICHTER, D. K., 1995: Kathodolumineszenz: Methodik und Anwendung. Zbl. Geol. Paläont., Teil 1, 1/2, 287-306.

OLBRICH, E., 1997: Charakterisierung von Hüttensandglas hinsichtlich Struktur und Reaktivität. Diplomarbeit, Clausthal.

PAPONAUD, E., WALENTA, G. & FÜLLMANN, T., 2001: Quant-X Version 2.0. Programm, Lafarge Laboratoire Central de Recherche, St Quentin Fallavier.

REGOURD, M., THOMASSIN, J. H., BAILLIF, P. & TOURAY, J. C., 1983: Blast-furnace slag hydration, surface analysis. Cement and Concrete Research, 13, 549-556.

PIETERSEN, H. S., VRIEND, S. P. & MCCARTHY, G.J., 1992: Multivariate statistical analysis of the WFARDDC North American Fly Ash Database. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 245, 3-17.

PRATAPA, S., O'CONNOR, B. H. & LOW, I-M., 1998: Use of Compton scattering measurements for attenuation corrections in Rietveld phase analysis with an external standard. Powder Diffr. 13 (3), 166-170.

RIELLO, P., CANTON, P & FAGHERAZZI, G., 1998: Quantitative Phase Analysis in Semicrystalline Materials Using the Rietveld Method. J. Appl. Cryst. 31, 78-82.

RIETVELD, H. M., 1967: Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.* 22, 151-152.

RIETVELD, H. M., 1969: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 2, 65-71.

SUHERMAN, P. M., VAN RIESSEN, A., O'CONNOR, B., LI, D. & BOLTON, D., 2002: Determination of amorphous phase levels in Portland cement clinker. *Powder Diffr.* 17 (3), 178-185.

TAUT, T. & BERGMANN, J., 1996: Handbuch Rietveld-Analyse mit dem Programmsystem BGMN. Fa. Seifert, Ahrensburg & Freiberg.

VDZ, 2002: Umweltdaten der deutschen Zementindustrie 2001. Online Dokument (download unter <http://www.vdz-online.de/downloads/umwelt/umw01d.pdf>).

WALENTA, G., FÜLLMANN, T., WESTPHAL, T. & PÖLLMANN, H., 2002: Process and apparatus for the x-ray diffraction characterization of a material with amorphous phase. Patentanmeldung (Veröff.-Nr.: EP1260812, Anmelder: Lafarge SA), Europäisches Patentamt, Rijswijk.

WILES, D. B. & YOUNG, R. A., 1981: A new computer program for Rietveld Analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Cryst.* 14, 149-151.

WINBURN, R. C., 1999: Development of the Rietveld method for quantitative X-ray diffraction analysis of complex mixtures including coal combustion by-products. Dissertationsschrift, North Dakota State University, Fargo.

WINKLER, N., 2001: Quantifizierung von Gipsrohmaterialien basierend auf der Rietveld-Methode mit dem Programm TOPAS 2.0. Diplomarbeit, Halle.

YOUNG, R. A., 1993: Introduction to the Rietveld method. - *The Rietveld Method*, edited by R. A. Young, IUCR Book Series, Oxford University Press, 1-39.

Referenzen zu den Strukturdaten

Datenbanken:

GMELIN INSTITUT, 1998: ICSD Datenbank. CD-ROM, Fachinformationszentrum (FIZ), Karlsruhe (Kontakt: V. Greiner unter vg@fiz-karlsruhe.de).

INSTITUT FÜR EXPERIMENTELLE MINERALOGIE, 1997-2003: WWW-MINCRYST Online-Datenbank (<http://www.database.iem.ac.ru/mincryst/index.php>), Russische Akademie der Wissenschaften, Chernogolovka.

Publikationen:

BALZAR, D. & LEDBETTER, H., 1993: Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite. *American Mineralogist*, 78, 1192-1196. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

HAMILTON, W. C., 1958: Neutron Diffraction Investigation of the 119 K Transition in Magnetite. *Physical Review*, 110, 1050-1057. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

HOWARD, C. J., SABINE, T. M. & DICKSON, F., 1991: Structural and Thermal Parameters for Rutile and Anatase. *Acta Crystall.* B47, 462-468. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

KIRFEL, A. & WILL, G., 1980: Charge Density in Anhydrite, CaSO₄, from X-Ray and Neutron Diffraction Measurements. *Acta Crystall.*, B36, 2881-2890. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

KORNEEV, A. E., BELOKONEVA, E. L., KOLONTSOVA, E. V. & SIMONOV, M. A., 1978: Crystal structure of neutron-irradiated alpha-quartz. *Kristallografiya*, 23, 412-413. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

MASLEN, E. N., STRELTSOV, V. A., STRELTSOVA, N. R. & ISHIZAWA, N., 1994: Synchrotron X-ray study of the electron density in α -Fe₂O₃. *Acta Crystall.* B50, 453-451. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

MOORE, P.B., AND ARAKI, T., 1972: Atomic Arrangement of Merwinite, Ca₃Mg[SiO₄]₂, an Unusual Dense-Packed Structure of Geophysical Interest. *Am. Miner.*, 57, 1355-1374. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

PEDERSON, B.F. & SEMMINGSEN, D., 1982: Neutron Diffraction Refinement of the Structure of Gypsum, CaSO₄•2H₂O. *Acta Crystall.*, B38, 1074-1077. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

SWAINSON, I. P., DOVE, M. T., SCHMAHL, W. W. & PUTNIS, A., 1992: Neutron Diffraction Study of the Akermanite-Gehlenite Solid Solution Series. *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, 185-195. aus: GMELIN INSTITUT 1998.

VOLL, D., LENGAUER, C. & BERAN, A., 2001: Infrared band assignment and structural refinement of Al-Si, Al-Ge, and Ga-Ge mullites. *Eur. J. Mineral.*, 13, 591-604. aus: Institut für Experimentelle Mineralogie 1997-2003.

Anhang

Tabelle A I: Ergebnisse der Analysen der Referenzmischungen Glas + Melilith für die Quantifizierung von Hochofenschlacken bei Zugabe eines internen Standards, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]		no	Referenzmischung, analysiert [%]				R_{wp}
Glas	Melilith		Quantifizierung TOPAS		Berechnung des amorphen Anteils		
			Rutil	Melilith	Amorph	Melilith	
98.0	2.0	# 01	91.9	8.1	97.9	2.1	13.143
		# 02	92.0	8.0	97.9	2.1	12.592
		# 03	91.2	8.8	97.7	2.3	12.462
		# 04	91.6	8.4	97.8	2.2	13.213
		# 05	92.1	7.9	98.0	2.0	12.778
		Mittel	91.7	8.3	97.9	2.1	12.838
		<i>SD</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.331</i>
93.0	7.0	# 01	76.1	23.9	92.5	7.5	13.682
		# 02	78.0	22.0	93.3	6.7	12.894
		# 03	77.1	22.9	92.9	7.1	13.049
		# 04	75.2	24.8	92.1	7.9	12.895
		# 05	76.9	23.1	92.8	7.2	13.758
		# 06	78.3	21.7	93.4	6.6	13.330
		# 07	77.0	23.0	92.9	7.1	13.783
		# 08	77.8	22.2	93.2	6.8	13.185
		# 09	78.0	22.0	93.3	6.7	13.514
		# 10	78.3	21.7	93.4	6.6	12.917
		# 11	76.3	23.8	92.6	7.4	16.031
		# 12	77.4	22.6	93.0	7.0	15.251
		# 13	76.8	23.2	92.8	7.2	14.954
		# 14	77.6	22.5	93.1	6.9	14.835
		# 15	77.9	22.1	93.2	6.8	15.269
		Mittel	77.2	22.8	93.0	7.0	13.956
<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.9</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>1.034</i>		
88.0	12.0	# 01	68.4	31.6	89.0	11.0	14.081
		# 02	67.0	33.1	88.2	11.8	14.475
		# 03	66.8	33.2	88.2	11.8	14.373
		# 04	66.2	33.8	87.8	12.2	13.965
		# 05	65.2	34.8	87.2	12.8	13.696
		# 06	67.0	33.0	88.3	11.7	16.251
		# 07	66.8	33.2	88.1	11.9	14.971
		# 08	67.2	32.8	88.3	11.7	15.348
		# 09	64.7	35.3	87.0	13.0	15.887
		# 10	67.5	32.5	88.5	11.5	16.049
		Mittel	66.7	33.3	88.1	11.9	14.910
		<i>SD</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>	<i>0.930</i>
83.0	17.0	# 01	59.7	40.3	83.9	16.1	14.751
		# 02	58.5	41.5	83.1	16.9	14.695
		# 03	59.4	40.6	83.7	16.3	14.859
		# 04	59.2	40.8	83.5	16.5	14.977
		# 05	60.1	39.9	84.2	15.8	14.312
		# 06	57.1	42.9	82.1	17.9	15.855
		# 07	57.6	42.4	82.4	17.6	15.574
		# 08	58.5	41.5	83.1	16.9	16.194
		# 09	58.2	41.8	82.9	17.1	16.314
		# 10	58.7	41.3	83.2	16.8	15.281
		Mittel	58.7	41.3	83.2	16.8	15.281
		<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.9</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>	<i>0.679</i>

Tabelle A I, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]		no	Referenzmischung, analysiert [%]						
Glas	Melilith		Quantifizierung TOPAS		Berechnung des amorphen Anteils		Rwp		
			Rutil	Melilith	Amorph	Melilith			
80.0	20.0	# 01	54.6	45.4	80.2	19.8	15.414		
		# 02	55.4	44.6	80.8	19.2	14.724		
		# 03	55.3	44.7	80.7	19.3	15.371		
		# 04	53.5	46.5	79.3	20.7	15.706		
		# 05	55.2	44.8	80.7	19.3	15.209		
		# 06	53.6	46.4	79.4	20.6	15.665		
		# 07	53.6	46.4	79.3	20.7	14.916		
		# 08	54.9	45.1	80.4	19.6	15.292		
		# 09	54.0	46.0	79.7	20.3	15.754		
		# 10	53.3	46.7	79.1	20.9	15.162		
		# 11	53.8	46.2	79.5	20.5	16.804		
		# 12	52.8	47.2	78.6	21.4	16.522		
		# 13	51.8	48.2	77.8	22.2	16.392		
		# 14	53.9	46.1	79.6	20.4	17.052		
		# 15	54.3	45.7	79.9	20.1	16.735		
				Mittel	54.0	46.0	79.7	20.3	15.781
				<i>SD</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>	<i>0.738</i>
73.0	27.0	# 01	48.5	51.5	74.7	25.3	16.099		
		# 02	46.8	53.2	72.9	27.1	15.809		
		# 03	46.8	53.2	72.9	27.1	15.850		
		# 04	46.7	53.4	72.7	27.3	15.631		
		# 05	49.1	50.9	75.3	24.7	15.902		
		# 06	46.1	53.9	72.2	27.8	17.586		
		# 07	47.0	53.0	73.1	26.9	17.166		
		# 08	48.0	52.0	74.1	25.9	16.753		
		# 09	46.1	53.9	72.1	27.9	16.957		
		# 10	47.2	52.8	73.3	26.7	16.417		
				Mittel	47.2	52.8	73.3	26.7	16.417
				<i>SD</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>0.667</i>

Tabelle A II: Ergebnisse der Analysen der Referenzmischungen Glas + Merwinit für die Quantifizierung von Hochofenschlacken bei Zugabe eines internen Standards, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]		no	Referenzmischung, analysiert [%]				Rwp
Glas	Merwinit		Quantifizierung TOPAS		Berechnung des amorphen Anteils		
			Rutil	Merwinit	Amorph	Merwinit	
98.0	2.0	# 01	91.4	8.6	97.8	2.2	15.352
		# 02	92.9	7.1	98.2	1.8	14.923
		# 03	92.1	7.9	98.0	2.0	15.277
		# 04	93.7	6.3	98.4	1.6	14.254
		# 05	94.0	6.0	98.5	1.5	14.556
		Mittel	92.8	7.2	98.2	1.8	14.872
		<i>SD</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.3</i>	<i>0.469</i>
93.0	7.0	# 01	77.4	22.6	93.0	7.0	14.921
		# 02	78.5	21.5	93.5	6.5	14.160
		# 03	75.9	24.1	92.4	7.6	14.388
		# 04	75.5	24.5	92.3	7.7	15.398
		# 05	79.1	20.9	93.7	6.3	14.583
		# 06	74.8	25.2	92.0	8.0	14.595
		# 07	77.6	22.4	93.1	6.9	14.531
		# 08	79.0	21.0	93.6	6.4	14.430
		# 09	80.3	19.7	94.1	5.9	13.809
		# 10	75.8	24.2	92.4	7.6	13.921
		# 11	78.8	21.2	93.6	6.4	15.161
		# 12	77.3	22.7	93.0	7.0	15.613
		# 13	78.1	21.9	93.3	6.7	15.315
		# 14	80.6	19.4	94.3	5.7	15.712
		# 15	79.0	21.1	93.6	6.4	16.247
Mittel	77.8	22.2	93.2	6.8	14.852		
<i>SD</i>	<i>1.7</i>	<i>1.7</i>	<i>0.7</i>	<i>0.7</i>	<i>0.705</i>		
88.0	12.0	# 01	66.2	33.8	87.8	12.2	14.182
		# 02	67.2	32.8	88.4	11.6	14.761
		# 03	66.9	33.1	88.2	11.8	14.679
		# 04	65.9	34.1	87.7	12.3	15.118
		# 05	68.2	31.8	88.9	11.1	14.807
		# 06	68.3	31.7	89.0	11.0	16.675
		# 07	68.6	31.4	89.1	10.9	17.092
		# 08	65.7	34.3	87.5	12.5	17.143
		# 09	64.4	35.6	86.8	13.2	17.129
		# 10	67.3	32.7	88.4	11.6	16.910
		Mittel	66.9	33.1	88.2	11.8	15.850
<i>SD</i>	<i>1.3</i>	<i>1.3</i>	<i>0.7</i>	<i>0.7</i>	<i>1.230</i>		
83.0	17.0	# 01	60.3	39.7	84.3	15.7	15.317
		# 02	60.4	39.6	84.3	15.7	14.556
		# 03	56.4	43.6	81.6	18.4	14.360
		# 04	60.6	39.4	84.5	15.5	15.651
		# 05	60.3	39.7	84.3	15.7	15.000
		# 06	61.4	38.6	85.0	15.0	16.825
		# 07	57.9	42.1	82.7	17.3	16.730
		# 08	60.9	39.1	84.7	15.3	16.680
		# 09	59.9	40.1	84.0	16.0	16.986
		# 10	57.5	42.5	82.4	17.6	15.790
		Mittel	59.6	40.4	83.8	16.2	15.790
<i>SD</i>	<i>1.7</i>	<i>1.7</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>0.978</i>		

Tabelle A II, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]		no	Referenzmischung, analysiert [%]						
Glas	Merwinit		Quantifizierung TOPAS		Berechnung des amorphen Anteils		Rwp		
			Rutil	Merwinit	Amorph	Merwinit			
78.0	22.0	# 01	51.7	48.3	77.7	22.3	14.972		
		# 02	54.4	45.6	80.0	20.0	15.326		
		# 03	51.2	48.8	77.3	22.7	14.844		
		# 04	52.4	47.6	78.3	21.7	15.425		
		# 05	49.9	50.1	76.1	23.9	14.365		
		# 06	50.7	49.3	76.8	23.2	15.978		
		# 07	52.4	47.6	78.3	21.7	15.021		
		# 08	49.7	50.3	75.9	24.1	15.432		
		# 09	50.5	49.5	76.6	23.4	15.443		
		# 10	52.7	47.3	78.6	21.4	14.846		
		# 11	50.6	49.5	76.7	23.3	16.785		
		# 12	52.4	47.6	78.3	21.7	17.764		
		# 13	52.6	47.4	78.5	21.5	16.578		
		# 14	50.8	49.2	76.9	23.1	16.369		
		# 15	50.6	49.4	76.7	23.3	16.796		
				Mittel	51.5	48.5	77.5	22.5	15.730
				<i>SD</i>	1.3	1.3	1.1	1.1	0.945
75.0	25.0	# 01	50.3	49.7	76.4	23.6	15.529		
		# 02	47.6	52.4	73.8	26.2	14.950		
		# 03	48.9	51.1	75.1	24.9	15.021		
		# 04	50.0	50.0	76.1	23.9	16.202		
		# 05	49.4	50.7	75.5	24.5	15.222		
		# 06	47.0	53.0	73.1	26.9	17.713		
		# 07	49.6	50.4	75.8	24.2	17.315		
		# 08	48.6	51.4	74.8	25.2	18.548		
		# 09	49.0	51.0	75.2	24.8	16.983		
		# 10	48.9	51.1	75.1	24.9	16.387		
				Mittel	48.9	51.1	75.1	24.9	16.387
				<i>SD</i>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.234

Tabelle A III: Ergebnisse der Analysen der Referenzmischungen Glas + Melilith für die Quantifizierung von Hochofenschlacken bei Zugabe eines internen Standards, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]						R_{wp}
Glas	Melilith	Merwinit		Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils			
			Rutil	Melilith	Merwinit	Amorph	Melilith	Merwinit		
98.0	2.0	0.0	# 01	91.9	8.1	0.0	97.9	2.1	0.0	13.143
			# 02	92.0	8.0	0.0	97.9	2.1	0.0	12.592
			# 03	91.3	8.7	0.0	97.7	2.3	0.0	12.462
			# 04	91.6	8.4	0.0	97.8	2.2	0.0	13.213
			# 05	92.2	7.8	0.0	98.0	2.0	0.0	12.775
			Mittel	91.8	8.2	0.0	97.9	2.1	0.0	12.837
			<i>SD</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.0</i>	<i>0.1</i>	<i>0.1</i>	<i>0.0</i>	<i>0.332</i>
93.0	7.0	0.0	# 01	76.1	23.9	0.0	92.5	7.5	0.0	13.684
			# 02	78.0	21.9	0.1	93.3	6.7	0.0	12.892
			# 03	77.1	22.9	0.0	92.9	7.1	0.0	13.048
			# 04	75.3	24.8	0.0	92.2	7.8	0.0	12.896
			# 05	76.7	23.0	0.3	92.8	7.1	0.1	13.753
			# 06	78.4	21.7	0.0	93.4	6.6	0.0	13.329
			# 07	76.9	22.9	0.3	92.8	7.1	0.1	13.779
			# 08	77.7	22.2	0.1	93.2	6.8	0.0	13.187
			# 09	78.0	22.0	0.0	93.3	6.7	0.0	13.513
			# 10	78.2	21.7	0.1	93.3	6.6	0.0	12.917
			# 11	76.3	23.7	0.0	92.6	7.4	0.0	16.030
			# 12	77.5	22.6	0.0	93.1	6.9	0.0	15.252
			# 13	76.8	23.2	0.0	92.8	7.2	0.0	14.953
			# 14	77.4	22.5	0.1	93.1	6.9	0.0	14.835
			# 15	77.9	22.1	0.0	93.2	6.8	0.0	15.270
Mittel	77.2	22.7	0.1	93.0	7.0	0.0	13.956			
<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.9</i>	<i>0.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.0</i>	<i>1.034</i>			
88.0	12.0	0.0	# 01	68.4	31.6	0.0	89.0	11.0	0.0	14.081
			# 02	67.0	33.0	0.0	88.2	11.8	0.0	14.474
			# 03	66.8	33.2	0.0	88.1	11.8	0.0	14.372
			# 04	66.0	33.7	0.3	87.7	12.2	0.1	13.964
			# 05	65.1	34.7	0.2	87.2	12.7	0.1	13.694
			# 06	66.7	32.8	0.5	88.1	11.7	0.2	16.239
			# 07	66.3	33.0	0.7	87.9	11.8	0.3	14.964
			# 08	67.2	32.8	0.0	88.3	11.7	0.0	15.348
			# 09	64.4	35.1	0.5	86.8	13.0	0.2	15.880
			# 10	66.8	32.2	1.0	88.2	11.5	0.3	16.038
			Mittel	66.5	33.2	0.3	88.0	11.9	0.1	14.905
<i>SD</i>	<i>1.1</i>	<i>1.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.6</i>	<i>0.6</i>	<i>0.1</i>	<i>0.926</i>			
83.0	17.0	0.0	# 01	59.7	40.3	0.0	83.9	16.1	0.0	14.750
			# 02	58.2	41.2	0.6	82.9	16.9	0.3	14.693
			# 03	59.4	40.6	0.0	83.7	16.3	0.0	14.860
			# 04	59.1	40.9	0.0	83.5	16.5	0.0	14.977
			# 05	60.1	39.9	0.0	84.2	15.8	0.0	14.312
			# 06	57.1	42.9	0.0	82.1	17.9	0.0	15.857
			# 07	57.6	42.4	0.0	82.4	17.6	0.0	15.573
			# 08	58.5	41.5	0.0	83.1	16.9	0.0	16.195
			# 09	58.2	41.8	0.0	82.9	17.1	0.0	16.314
			# 10	58.6	41.3	0.1	83.2	16.8	0.0	15.281
			Mittel	58.6	41.3	0.1	83.2	16.8	0.0	15.281
<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.9</i>	<i>0.2</i>	<i>0.7</i>	<i>0.6</i>	<i>0.1</i>	<i>0.679</i>			

Tabelle A III, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]						R _{wp}
Glas	Melilith	Merwinit		Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils			
				Rutil	Melilith	Merwinit	Amorph	Melilith	Merwinit	
80.0	20.0	0.0	# 01	54.6	45.4	0.0	80.2	19.8	0.0	15.415
			# 02	55.4	44.6	0.0	80.8	19.2	0.0	14.724
			# 03	55.3	44.7	0.0	80.7	19.3	0.0	15.372
			# 04	53.5	46.5	0.0	79.3	20.7	0.0	15.708
			# 05	55.3	44.8	0.0	80.7	19.3	0.0	15.208
			# 06	53.6	46.4	0.0	79.4	20.6	0.0	15.664
			# 07	53.6	46.4	0.0	79.4	20.6	0.0	14.915
			# 08	54.9	45.1	0.0	80.5	19.5	0.0	15.292
			# 09	54.0	46.0	0.0	79.7	20.3	0.0	15.753
			# 10	53.3	46.7	0.0	79.1	20.9	0.0	15.161
			# 11	53.8	46.2	0.0	79.5	20.5	0.0	16.805
			# 12	52.7	47.3	0.0	78.6	21.4	0.0	16.522
			# 13	51.8	48.2	0.0	77.8	22.2	0.0	16.393
			# 14	53.9	46.1	0.0	79.6	20.4	0.0	17.052
			# 15	54.3	45.7	0.0	79.9	20.1	0.0	16.735
			Mittel	54.0	46.0	0.0	79.7	20.3	0.0	15.781
			<i>SD</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>0.0</i>	<i>0.8</i>	<i>0.8</i>	<i>0.0</i>	<i>0.739</i>
73.0	27.0	0.0	# 01	48.4	51.4	0.1	74.6	25.3	0.1	16.097
			# 02	46.6	53.2	0.2	72.7	27.2	0.1	15.810
			# 03	46.8	53.2	0.0	72.9	27.1	0.0	15.851
			# 04	46.6	53.4	0.0	72.7	27.3	0.0	15.633
			# 05	49.1	50.9	0.0	75.3	24.7	0.0	15.902
			# 06	46.2	53.9	0.0	72.2	27.8	0.0	17.586
			# 07	47.0	53.0	0.0	73.1	26.9	0.0	17.167
			# 08	48.0	52.0	0.0	74.1	25.9	0.0	16.751
			# 09	46.1	53.9	0.0	72.1	27.9	0.0	16.958
			# 10	47.2	52.8	0.0	73.3	26.7	0.0	16.417
			Mittel	47.2	52.8	0.0	73.3	26.7	0.0	16.417
			<i>SD</i>	<i>1.0</i>	<i>1.0</i>	<i>0.1</i>	<i>1.0</i>	<i>1.1</i>	<i>0.0</i>	<i>0.667</i>

Tabelle A IV: Ergebnisse der Analysen der Referenzmischungen Glas + Merwinit für die Quantifizierung von Hochofenschlacken bei Zugabe eines internen Standards, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]						R_{wp}
Glas	Melilith	Merwinit		Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils			
			Rutil	Melilith	Merwinit	Amorph	Melilith	Merwinit		
98.0	0.0	2.0	# 01	84.9	6.6	8.5	95.8	1.8	2.4	15.016
			# 02	88.8	3.7	7.5	97.0	1.0	2.0	14.844
			# 03	89.5	2.6	7.8	97.2	0.7	2.1	15.240
			# 04	90.5	3.2	6.3	97.5	0.9	1.7	14.196
			# 05	88.8	4.9	6.2	97.0	1.3	1.7	14.364
			Mittel	88.5	4.2	7.3	96.9	1.1	2.0	14.732
			<i>SD</i>	<i>2.1</i>	<i>1.6</i>	<i>1.0</i>	<i>0.6</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>0.440</i>
93.0	0.0	7.0	# 01	73.5	4.5	22.0	91.4	1.5	7.1	14.730
			# 02	73.8	5.6	20.6	91.5	1.8	6.7	13.840
			# 03	72.1	4.5	23.5	90.8	1.5	7.8	14.161
			# 04	72.8	3.2	23.9	91.1	1.1	7.8	15.312
			# 05	78.1	1.2	20.7	93.3	0.4	6.3	14.555
			# 06	73.4	1.7	24.9	91.4	0.5	8.1	14.550
			# 07	76.0	1.9	22.1	92.5	0.6	6.9	14.503
			# 08	74.8	4.6	20.5	92.0	1.5	6.5	14.233
			# 09	78.3	2.1	19.6	93.4	0.6	6.0	13.781
			# 10	75.6	0.3	24.1	92.3	0.1	7.6	13.921
			# 11	78.1	0.9	21.1	93.3	0.3	6.4	15.132
			# 12	76.3	1.1	22.6	92.6	0.3	7.1	15.587
			# 13	76.0	2.4	21.6	92.5	0.8	6.8	15.226
			# 14	78.4	2.4	19.2	93.4	0.7	5.8	15.659
			# 15	76.9	2.4	20.7	92.8	0.7	6.4	16.196
Mittel	75.6	2.6	21.8	92.3	0.8	6.9	14.759			
<i>SD</i>	<i>2.1</i>	<i>1.6</i>	<i>1.7</i>	<i>0.9</i>	<i>0.5</i>	<i>0.7</i>	<i>0.733</i>			
88.0	0.0	12.0	# 01	64.3	2.7	33.1	86.7	1.0	12.3	14.102
			# 02	65.5	2.2	32.3	87.4	0.8	11.8	14.704
			# 03	63.2	5.1	31.7	86.1	1.9	12.0	14.328
			# 04	63.6	3.1	33.3	86.4	1.1	12.5	15.018
			# 05	67.1	1.5	31.4	88.3	0.5	11.2	14.773
			# 06	67.2	1.5	31.3	88.4	0.5	11.1	16.651
			# 07	66.6	2.5	30.8	88.1	0.9	11.0	17.035
			# 08	64.3	1.9	33.8	86.8	0.7	12.5	17.103
			# 09	62.8	2.1	35.0	85.9	0.8	13.3	17.072
			# 10	66.5	1.1	32.5	88.0	0.4	11.6	16.897
			Mittel	65.1	2.4	32.5	87.2	0.9	11.9	15.768
<i>SD</i>	<i>1.7</i>	<i>1.1</i>	<i>1.3</i>	<i>0.9</i>	<i>0.4</i>	<i>0.7</i>	<i>1.277</i>			
83.0	0.0	17.0	# 01	58.8	2.2	39.0	83.3	0.9	15.8	15.258
			# 02	58.9	2.1	38.9	83.4	0.9	15.7	14.485
			# 03	55.7	1.1	43.2	81.1	0.5	18.5	14.344
			# 04	59.0	2.4	38.6	83.4	1.0	15.6	15.565
			# 05	59.5	1.2	39.3	83.8	0.5	15.7	14.979
			# 06	60.6	1.2	38.2	84.5	0.5	15.0	16.802
			# 07	57.2	1.1	41.7	82.2	0.4	17.4	16.706
			# 08	60.4	0.8	38.9	84.4	0.3	15.3	16.665
			# 09	56.9	4.6	38.6	81.9	1.9	16.2	16.668
			# 10	57.5	0.9	42.3	82.4	0.4	17.2	15.719
			Mittel	58.5	1.7	39.9	83.0	0.7	16.2	15.719
<i>SD</i>	<i>1.6</i>	<i>1.2</i>	<i>1.8</i>	<i>1.1</i>	<i>0.5</i>	<i>1.1</i>	<i>0.951</i>			

Tabelle A IV, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]							R _{wp}
Glas	Melilith	Merwinit		Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils				
				Rutil	Melilith	Merwinit	Amorph	Melilith	Merwinit		
78.0	0.0	22.0	# 01	49.9	3.1	47.0	76.1	1.5	22.4	14.775	
			# 02	53.9	0.8	45.3	79.6	0.3	20.0	14.993	
			# 03	50.7	0.8	48.4	76.8	0.4	22.8	15.324	
			# 04	51.7	1.2	47.1	77.8	0.5	21.7	16.631	
			# 05	48.1	3.4	48.5	74.3	1.7	24.1	14.576	
			# 06	50.0	1.3	48.7	76.1	0.6	23.2	15.396	
			# 07	51.7	1.2	47.1	77.7	0.6	21.7	14.343	
			# 08	49.4	0.7	49.9	75.5	0.3	24.1	15.956	
			# 09	48.4	3.9	47.7	74.5	1.9	23.5	15.125	
			# 10	51.7	1.9	46.5	77.7	0.9	21.4	15.384	
			# 11	49.5	1.9	48.6	75.7	0.9	23.4	14.781	
			# 12	52.2	0.3	47.5	78.2	0.1	21.7	17.759	
			# 13	50.7	3.3	46.0	76.8	1.6	21.6	16.355	
			# 14	50.3	0.9	48.8	76.4	0.4	23.2	16.351	
			# 15	50.4	0.4	49.3	76.5	0.2	23.3	16.789	
			Mittel	50.6	1.7	47.8	76.6	0.8	22.5	15.636	
			<i>SD</i>	<i>1.5</i>	<i>1.2</i>	<i>1.3</i>	<i>1.4</i>	<i>0.6</i>	<i>1.2</i>	<i>0.968</i>	
75.0	0.0	25.0	# 01	49.2	1.9	48.9	75.4	0.9	23.7	15.450	
			# 02	46.9	1.4	51.7	73.0	0.7	26.3	14.910	
			# 03	48.1	1.4	50.5	74.3	0.7	25.0	14.993	
			# 04	48.3	3.0	48.6	74.5	1.5	24.0	15.928	
			# 05	49.0	0.7	50.3	75.2	0.3	24.5	15.214	
			# 06	46.3	1.3	52.3	72.4	0.7	26.9	17.681	
			# 07	48.7	1.8	49.6	74.9	0.9	24.3	17.252	
			# 08	47.9	1.3	50.8	74.1	0.6	25.3	18.487	
			# 09	47.8	2.3	49.9	74.0	1.1	24.9	16.845	
			# 10	48.0	1.7	50.3	74.2	0.8	25.0	16.307	
			Mittel	48.0	1.7	50.3	74.2	0.8	25.0	16.307	
			<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.6</i>	<i>1.1</i>	<i>0.9</i>	<i>0.3</i>	<i>1.0</i>	<i>1.228</i>	

Tabelle A V: Ergebnisse der Analysen der Referenzmischungen Glas + Melilith + Merwinit für die Quantifizierung von Hochofenschlacken bei Zugabe eines internen Standards, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]						R_{wp}
				Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils			
Glas	Melilith	Merwinit		Rutil	Melilith	Merwinit	amorph	Melilith	Merwinit	
93.0	5.3	1.8	# 01	78.8	16.7	4.5	93.6	5.1	1.4	17.863
			# 02	74.1	19.9	6.1	91.7	6.4	1.9	15.569
			# 03	77.0	13.0	10.0	92.9	4.0	3.1	15.496
			# 04	78.1	19.1	2.8	93.3	5.8	0.9	15.839
			# 05	78.6	17.3	4.1	93.5	5.2	1.2	15.827
			# 06	78.3	17.0	4.7	93.4	5.2	1.4	14.752
			# 07	77.4	17.7	5.0	93.0	5.5	1.5	14.865
			# 08	77.6	17.6	4.8	93.1	5.4	1.5	14.984
			# 09	75.8	16.9	7.3	92.4	5.3	2.3	15.356
			# 10	75.9	18.4	5.7	92.4	5.8	1.8	14.694
			Mittel	77.1	17.4	5.5	92.9	5.4	1.7	15.525
			<i>SD</i>	1.5	1.8	2.0	0.6	0.6	0.6	0.925
93.0	3.5	3.5	# 01	75.5	12.8	11.7	92.3	4.0	3.7	13.198
			# 02	76.7	14.5	8.8	92.7	4.5	2.8	13.151
			# 03	78.7	11.2	10.2	93.5	3.4	3.1	13.128
			# 04	74.2	13.2	12.6	91.7	4.2	4.0	12.776
			# 05	75.2	14.2	10.6	92.1	4.5	3.4	13.418
			# 06	76.8	10.9	12.3	92.8	3.4	3.8	15.180
			# 07	81.4	10.0	8.7	94.5	2.9	2.5	14.678
			# 08	75.1	13.7	11.2	92.1	4.3	3.6	14.889
			# 09	73.2	14.3	12.5	91.3	4.7	4.1	15.718
			# 10	74.4	13.8	11.8	91.8	4.4	3.8	14.990
			# 11	73.5	13.0	13.5	91.4	4.2	4.4	15.258
			# 12	74.2	15.8	10.0	91.7	5.1	3.2	14.639
			# 13	73.5	14.9	11.6	91.4	4.8	3.8	15.018
			# 14	74.1	15.0	10.9	91.7	4.8	3.5	15.004
			# 15	73.0	15.1	11.9	91.2	4.9	3.9	15.109
			Mittel	75.3	13.5	11.2	92.1	4.3	3.6	14.410
<i>SD</i>	2.3	1.7	1.4	0.9	0.6	0.5	0.974			
93.0	1.8	5.3	# 01	79.9	6.7	13.5	94.0	2.0	4.0	14.403
			# 02	75.4	5.9	18.7	92.2	1.9	5.9	14.810
			# 03	78.1	6.3	15.6	93.3	1.9	4.7	15.460
			# 04	77.5	5.8	16.8	93.1	1.8	5.2	15.047
			# 05	79.5	6.3	14.2	93.8	1.9	4.3	14.868
			# 06	75.1	5.4	19.6	92.1	1.7	6.2	14.942
			# 07	76.2	4.5	19.3	92.6	1.4	6.0	15.258
			# 08	78.2	6.1	15.8	93.3	1.8	4.8	15.119
			# 09	78.3	6.5	15.2	93.4	2.0	4.6	14.787
			# 10	76.3	6.4	17.3	92.6	2.0	5.4	14.934
			Mittel	77.4	6.0	16.6	93.0	1.8	5.1	14.963
			<i>SD</i>	1.6	0.7	2.1	0.6	0.2	0.8	0.287

Tabelle A V, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]			no	Referenzmischung, analysiert [%]						
Glas	Melilith	Merwinit		Quantifizierung TOPAS			Berechnung des amorphen Anteils			R _{wp}
				Rutil	Melilith	Merwinit	amorph	Melilith	Merwinit	
79.5	15.0	5.5	# 01	59.7	30.7	9.6	83.9	12.3	3.8	13.779
			# 02	54.2	34.2	11.6	79.8	15.1	5.1	13.965
			# 03	55.2	35.2	9.7	80.6	15.2	4.2	15.004
			# 04	53.4	37.1	9.5	79.2	16.5	4.2	15.240
			# 05	55.7	34.3	10.0	81.0	14.7	4.3	14.704
			# 06	54.0	35.4	10.7	79.7	15.6	4.7	15.657
			# 07	52.7	35.8	11.5	78.6	16.2	5.2	14.874
			# 08	54.6	36.2	9.2	80.2	15.8	4.0	14.870
			# 09	52.2	36.0	11.7	78.2	16.4	5.4	15.846
			# 10	51.0	36.4	12.6	77.1	17.0	5.9	14.320
			Mittel	54.3	35.1	10.6	79.8	15.5	4.7	14.826
			<i>SD</i>	2.4	1.8	1.2	1.8	1.3	0.7	0.671
79.0	10.0	11.0	# 01	52.1	26.2	21.7	78.1	12.0	9.9	13.842
			# 02	51.6	25.1	23.3	77.7	11.6	10.8	14.085
			# 03	53.0	25.7	21.3	78.8	11.6	9.6	14.184
			# 04	52.0	25.3	22.6	78.0	11.6	10.4	14.752
			# 05	53.2	25.3	21.5	79.0	11.3	9.6	15.959
			# 06	52.0	25.4	22.6	78.0	11.7	10.3	15.748
			# 07	51.5	24.2	24.3	77.5	11.2	11.3	15.829
			# 08	52.9	25.2	21.9	78.8	11.4	9.9	15.943
			# 09	54.4	24.4	21.2	80.0	10.7	9.3	14.977
			# 10	52.9	23.5	23.5	78.8	10.6	10.6	15.771
			# 11	52.7	25.3	22.0	78.6	11.5	9.9	16.068
			# 12	52.9	24.6	22.5	78.8	11.1	10.2	16.335
			# 13	52.4	24.3	23.3	78.4	11.0	10.6	16.211
			# 14	52.8	24.6	22.7	78.7	11.1	10.2	15.957
			# 15	52.8	24.2	23.0	78.7	10.9	10.4	15.157
			Mittel	52.6	24.9	22.5	78.5	11.3	10.2	15.388
<i>SD</i>	0.7	0.7	0.9	0.6	0.4	0.5	0.829			
78.5	5.0	16.5	# 01	51.7	12.9	35.4	77.7	5.9	16.3	14.194
			# 02	50.3	13.0	36.7	76.4	6.2	17.4	15.646
			# 03	50.1	14.1	35.8	76.2	6.7	17.1	16.107
			# 04	53.0	12.7	34.3	78.9	5.7	15.4	15.416
			# 05	51.4	12.6	36.0	77.5	5.8	16.7	14.022
			# 06	56.6	11.9	31.5	81.7	5.0	13.2	14.624
			# 07	51.4	12.8	35.8	77.4	5.9	16.6	14.463
			# 08	52.1	12.7	35.2	78.0	5.8	16.1	14.695
			# 09	55.8	10.5	33.8	81.1	4.5	14.4	14.205
			# 10	51.2	12.4	36.4	77.2	5.8	17.0	16.179
			Mittel	52.3	12.6	35.1	78.2	5.7	16.0	14.955
<i>SD</i>	2.2	0.9	1.6	1.9	0.6	1.3	0.813			

Tabelle A VI : Ergebnisse der Quantifizierung von Hochofenschlacken. n.n. = nicht nachgewiesen (Wert unter Nachweisgrenze); alle Werte sind Gew.-%.

Probe	amorpher Anteil	Melilith	Merwinit	Probe	amorpher Anteil	Melilith	Merwinit
HS01	76	<2	23	HS50	95	4	<2
HS02	97	<2	2	HS51	100	n.n.	n.n.
HS03	98	2	n.n.	HS52	98	<2	2
HS04	98	<2	n.n.				
HS05	98	<2	<2				
HS06	99	<2	n.n.				
HS07	99	<2	n.n.				
HS08	88	<2	11				
HS09	96	4	n.n.				
HS10	81	n.n.	19				
HS11	98	<2	<2				
HS12	99	<2	n.n.				
HS13	99	n.n.	<2				
HS14	95	<2	4				
HS15	96	<2	3				
HS16	89	n.n.	11				
HS17	98	<2	n.n.				
HS18	99	<2	n.n.				
HS19	99	n.n.	<2				
HS20	99	n.n.	<2				
HS21	89	<2	10				
HS22	96	<2	3				
HS23	99	<2	n.n.				
HS24	100	n.n.	n.n.				
HS25	96	<2	3				
HS26	95	2	3				
HS27	96	<2	3				
HS28	95	<2	4				
HS29	89	9	2				
HS30	99	<2	n.n.				
HS31	98	2	n.n.				
HS32	95	4	<2				
HS33	74	5	21				
HS34	98	2	n.n.				
HS35	99	<2	n.n.				
HS36	88	2	10				
HS37	85	<2	14				
HS38	87	4	9				
HS39	97	<2	2				
HS40	98	<2	<2				
HS41	93	2	5				
HS42	95	<2	3				
HS43	98	2	n.n.				
HS44	98	<2	n.n.				
HS45	90	<2	9				
HS46	72	10	17				
HS47	93	2	5				
HS48	92	2	6				
HS49	99	<2	n.n.				

Tabelle A VII : Ergebnisse der qualitativen Phasenanalyse von Flugaschen (X...Phase nachgewiesen).

Probe	Anhydrit	Anorthit	Brownmillerit	C3A	C3S/C2S	Freikalk	Gips
FA001							
FA002							
FA003							
FA004	X			X		X	
FA005	X			X		X	
FA006	X			X		X	
FA007	X					X	
FA008			X		X		X
FA009	X						
FA010	X					X	
FA011							
FA012							
FA013			X	X	X	X	
FA014	X						
FA015	X					X	
FA016	X		X			X	
FA017				X		X	
FA018	X						
FA019	X						
FA020							
FA021	X					X	
FA022							
FA023							
FA024	X					X	
FA025	X						
FA026	X					X	
FA027	X					X	
FA028	X					X	
FA029							
FA030							X
FA031							
FA032							
FA033	X					X	
FA034							
FA035	X						
FA036					X	X	
FA037	X					X	
FA038	X					X	
FA039							
FA040	X					X	X
FA041	X				X	X	
FA042	X					X	
FA043	X					X	
FA044							
FA045	X						X
FA046	X						
FA047	X					X	X
FA048	X					X	
FA049	X						
FA050	X					X	
FA051	X					X	X
FA052							
FA053	X						

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Anhydrit	Anorthit	Brownmillerit	C3A	C3S/C2S	Freikalk	Gips
FA054						X	
FA055	X					X	
FA056	X					X	
FA057	X					X	
FA058							
FA059						X	
FA060	X		X	X		X	
FA061	X		X	X		X	
FA062	X		X	X		X	
FA063	X		X			X	
FA064	X		X	X		X	
FA065							X
FA066	X						
FA067					X		
FA068				X	X		
FA069				X			
FA070							
FA071	X			X			
FA072				X			
FA073				X	X		
FA074	X			X	X		
FA075							
FA076				X	X		
FA077	X					X	
FA078				X		X	
FA079	X					X	
FA080	X			X			
FA081							
FA082							
FA083	X			X		X	
FA084	X			X		X	
FA085	X			X		X	
FA086	X			X		X	
FA087	X						
FA088	X						
FA089	X			X		X	
FA090	X			X		X	
FA091				X			
FA092	X			X			
FA093	X						
FA094	X			X			
FA095				X			
FA096							
FA097	X			X		X	
FA098	X			X		X	
FA099	X						
FA100							
FA101	X					X	
FA102	X						
FA103	X					X	
FA104							
FA105							
FA106							

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Anhydrit	Anorthit	Brownmillerit	C3A	C3S/C2S	Freikalk	Gips
FA107							
FA108							
FA109							
FA110							
FA111							
FA112							
FA113							
FA114							
FA115							
FA116							
FA117							
FA118							
FA119	X						
FA120	X	X			X		X
FA121							X
FA122		X					X
FA123	X				X	X	X
FA124	X					X	X
FA125	X					X	X
FA126	X						
FA127							
FA128		X					X
FA129	X					X	X
FA130	X						
FA131						X	
FA132	X					X	
FA133				X	X		
FA134							
FA135	X						X
FA136							
FA137	X			X			
FA138	X			X			
FA139							
FA140	X			X			
FA141							
FA142							
FA143				X	X	X	
FA144							
FA145							
FA146							
FA147							
FA148							
FA149	X			X	X	X	

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Hämatit	K ₂ S ₂ O ₆	Kalzit	Magnetit	Mayenit	Melilith	Merwinit
FA001	X			X			
FA002	X			X			
FA003				X			
FA004	X					X	X
FA005						X	X
FA006	X			X		X	X
FA007	X			X			X
FA008	X		X	X			
FA009	X			X			
FA010							X
FA011	X			X			
FA012	X			X			
FA013	X		X				X
FA014	X			X		X	X
FA015						X	X
FA016						X	X
FA017						X	X
FA018	X						
FA019	X			X			
FA020							
FA021						X	X
FA022	X			X			
FA023	X			X			
FA024	X					X	X
FA025	X			X			
FA026	X			X			X
FA027	X	X		X	X		X
FA028				X		X	X
FA029	X			X			
FA030	X			X			
FA031	X						
FA032						X	X
FA033				X			X
FA034	X			X			
FA035	X						
FA036	X			X		X	X
FA037	X			X			
FA038						X	X
FA039				X			X
FA040	X			X			
FA041	X						
FA042	X			X			
FA043	X			X		X	X
FA044	X			X			X
FA045	X			X			
FA046				X			
FA047	X		X			X	X
FA048	X			X		X	X
FA049	X			X			
FA050	X			X			X
FA051	X			X			
FA052	X			X			
FA053	X						

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Hämatit	K ₂ S ₂ O ₆	Kalzit	Magnetit	Mayenit	Melilith	Merwinit
FA054	X			X		X	X
FA055				X		X	X
FA056	X			X		X	X
FA057	X			X			X
FA058				X			
FA059	X						
FA060	X					X	X
FA061	X					X	X
FA062	X		X			X	X
FA063			X			X	X
FA064	X					X	X
FA065							
FA066							
FA067				X			
FA068							X
FA069						X	X
FA070							X
FA071						X	X
FA072						X	X
FA073	X						X
FA074						X	X
FA075	X			X			
FA076							X
FA077	X			X		X	X
FA078				X			
FA079						X	X
FA080	X						X
FA081	X			X			
FA082							
FA083							X
FA084	X			X		X	X
FA085				X		X	X
FA086	X			X		X	X
FA087	X			X			
FA088	X						
FA089							X
FA090							X
FA091						X	X
FA092						X	X
FA093	X						
FA094							X
FA095							X
FA096	X			X			
FA097						X	X
FA098							X
FA099	X			X			
FA100	X			X			
FA101	X			X			
FA102				X			
FA103	X			X			
FA104							
FA105				X			
FA106				X			X

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Hämatit	K ₂ S ₂ O ₆	Kalzit	Magnetit	Mayenit	Melilith	Merwinit
FA107							
FA108							
FA109							
FA110				X			
FA111							
FA112							
FA113				X			
FA114				X			
FA115							
FA116	X			X			
FA117							
FA118							
FA119							
FA120	X		X	X			
FA121	X			X			
FA122	X		X				
FA123	X		X	X			
FA124						X	
FA125	X			X		X	X
FA126	X			X			
FA127							
FA128	X		X				
FA129	X						
FA130	X			X			
FA131	X			X			
FA132	X		X	X			
FA133						X	X
FA134	X			X			
FA135	X			X			
FA136				X			
FA137	X			X		X	X
FA138						X	X
FA139	X			X			
FA140	X					X	X
FA141	X						
FA142	X						
FA143							X
FA144				X			
FA145				X			
FA146	X			X			
FA147							
FA148	X						
FA149						X	X

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Mullit	NaAlSiO ₄	Periklas	Portlandit	Quarz	Thenardit	Ye'elimit
FA001	X				X		
FA002	X				X		
FA003	X				X		
FA004	X		X		X		
FA005	X		X		X		
FA006			X		X		X
FA007			X		X		
FA008	X				X		
FA009	X				X		
FA010	X		X		X		
FA011	X				X		
FA012	X				X		
FA013	X		X		X		
FA014	X		X		X		
FA015	X		X		X		
FA016			X		X		X
FA017	X	X	X		X	X	
FA018	X				X		
FA019					X		
FA020	X				X		
FA021	X		X		X		X
FA022	X				X		
FA023	X				X		
FA024			X		X		X
FA025	X				X		
FA026			X		X		X
FA027	X		X		X		
FA028			X		X		X
FA029	X				X		
FA030	X				X		
FA031	X				X		
FA032		X	X		X	X	
FA033			X		X		
FA034			X		X	X	
FA035	X		X		X		
FA036	X		X		X		X
FA037	X				X		
FA038			X		X		
FA039	X				X		
FA040	X				X		
FA041	X				X		
FA042					X		
FA043			X		X		
FA044			X		X	X	
FA045	X				X		
FA046	X				X		
FA047	X		X		X		
FA048			X		X		
FA049	X		X		X		
FA050			X		X		
FA051	X		X		X		
FA052	X				X		
FA053	X				X		

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Mullit	NaAlSiO ₄	Periklas	Portlandit	Quarz	Thenardit	Ye'elimit
FA054	X		X		X		
FA055			X		X		
FA056			X		X		
FA057	X		X		X		X
FA058	X				X		
FA059	X				X		
FA060			X		X		X
FA061			X	X	X		X
FA062			X		X		X
FA063					X	X	
FA064					X	X	X
FA065			X		X	X	
FA066					X	X	
FA067	X				X		
FA068					X		
FA069	X		X		X		
FA070	X				X		
FA071	X				X		
FA072			X		X		
FA073	X		X		X		
FA074	X		X		X		
FA075	X		X		X		
FA076	X		X		X		
FA077	X		X		X		
FA078	X						
FA079			X		X		
FA080			X		X		
FA081	X				X		
FA082	X				X		
FA083	X		X		X		
FA084	X		X		X		X
FA085	X		X		X		
FA086			X		X		
FA087	X				X		
FA088	X				X		
FA089	X		X		X		
FA090	X		X		X		
FA091	X				X		
FA092	X				X		
FA093	X		X		X		
FA094			X		X		
FA095		X	X		X	X	
FA096	X				X		
FA097	X		X		X		
FA098	X		X		X		X
FA099	X				X		
FA100	X				X		
FA101	X				X		
FA102					X		
FA103	X				X		
FA104	X		X		X		
FA105	X				X		
FA106	X		X		X		

Tabelle A VII, Fortsetzung.

Probe	Mullit	NaAlSiO ₄	Periklas	Portlandit	Quarz	Thenardit	Ye'elimit
FA107	X				X		
FA108	X				X		
FA109	X				X		
FA110	X				X		
FA111	X				X		
FA112	X				X		
FA113	X				X		
FA114	X				X		
FA115	X				X		
FA116	X				X		
FA117					X		
FA118	X				X		
FA119					X	X	
FA120	X				X		
FA121	X				X		
FA122	X				X		
FA123	X		X		X		
FA124			X	X	X		X
FA125			X		X		
FA126	X				X		
FA127			X		X		
FA128	X				X		
FA129	X		X		X		X
FA130	X				X		
FA131	X		X		X		
FA132					X		
FA133			X		X		
FA134	X				X		
FA135	X				X		
FA136	X				X		
FA137	X		X		X		
FA138	X				X		
FA139	X				X		
FA140	X		X		X		
FA141	X				X		
FA142	X				X		
FA143	X				X		
FA144	X				X		
FA145	X				X		
FA146	X				X		
FA147	X				X		
FA148	X				X		
FA149			X	X	X		

Tabelle A VIII: Chemische Analysen der Flugascheproben, alle Angaben in Gew.-%, nn ... nicht nachgewiesen.

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
FA 001	53,3	30,0	6,7	3,3	0,8	0,8	0,4	0,4	2,2	nn	0,5
FA 002	55,7	25,2	7,3	2,3	0,8	1,0	0,3	0,3	1,0	nn	0,3
FA 003	47,6	20,2	20,2	3,4	1,1	2,6	0,6	1,2	1,0	nn	0,2
FA 004	39,1	19,1	5,5	22,6	4,8	0,6	2,3	1,3	1,3	nn	1,5
FA 005	41,3	19,4	5,6	22,1	4,4	0,6	1,6	0,8	1,4	nn	1,0
FA 006	34,9	20,2	5,1	25,0	4,8	0,4	1,7	2,2	1,5	nn	1,1
FA 007	47,5	15,5	8,3	17,5	5,1	1,9	1,6	1,1	0,6	0,1	0,1
FA 008	48,8	19,7	8,0	14,1	3,1	1,2	0,5	0,7	1,1	0,1	nn
FA 009	48,0	20,2	20,1	3,5	1,1	2,6	0,6	0,5	0,9	nn	0,2
FA 010	41,0	18,7	5,9	22,6	4,5	0,6	1,5	1,2	1,4	nn	1,0
FA 011	52,7	28,1	8,7	1,4	1,0	2,6	0,5	0,2	1,4	nn	0,3
FA 012	48,0	24,8	5,7	7,3	1,8	0,6	4,2	0,2	3,7	nn	0,9
FA 013	37,5	19,0	5,5	25,5	4,4	0,5	1,4	1,2	1,3	nn	1,2
FA 014	41,8	22,7	6,0	18,6	4,2	1,0	1,4	1,1	1,5	nn	0,8
FA 015	39,1	18,7	5,2	23,5	4,8	0,5	1,7	2,2	1,4	nn	1,1
FA 016	31,6	18,2	5,0	28,1	7,6	0,3	2,1	2,1	1,3	nn	1,0
FA 017	32,2	19,0	5,4	19,4	4,8	0,5	9,2	4,4	1,2	nn	0,3
FA 018	29,0	18,8	5,5	28,2	7,0	0,3	2,1	2,9	1,3	nn	0,8
FA 019	58,4	18,0	5,1	8,4	3,0	1,2	2,9	0,3	0,8	nn	0,4
FA 020	62,5	19,4	4,4	8,8	2,0	0,8	0,4	0,2	1,4	nn	0,1
FA 021	29,9	18,2	5,4	27,7	7,2	0,3	2,1	2,0	1,3	nn	0,7
FA 022	54,3	22,4	4,9	10,0	2,1	1,6	1,4	0,4	0,6	0,1	0,2
FA 023	53,1	21,4	4,5	10,1	1,3	1,1	4,8	0,3	0,5	nn	0,5
FA 024	51,7	24,9	13,3	3,7	0,8	1,8	0,6	0,6	1,1	nn	0,3
FA 025	52,6	25,1	11,1	2,6	0,8	2,0	0,6	0,3	1,1	nn	0,4
FA 026	34,9	17,1	5,3	27,1	6,8	0,4	1,6	1,6	1,2	nn	0,8
FA 027	30,5	16,4	6,4	25,1	6,0	0,7	1,3	2,1	1,0	nn	1,5
FA 028	31,2	17,6	5,2	30,3	5,3	0,3	2,0	3,0	1,6	nn	1,6
FA 029	60,8	20,6	4,7	5,6	1,5	1,6	2,3	0,3	0,7	nn	nn
FA 030	51,0	18,4	10,3	2,6	1,5	2,1	0,7	0,3	0,8	nn	0,3
FA 031	47,4	24,0	5,4	1,2	0,8	2,0	0,3	0,2	1,2	nn	0,1
FA 032	37,6	19,6	5,8	15,8	3,6	0,6	9,7	3,2	0,8	nn	0,4
FA 033	34,1	19,8	5,7	24,2	5,8	0,4	1,8	1,4	1,4	nn	1,2
FA 034	35,9	20,2	5,1	16,7	4,1	0,8	9,4	5,0	1,2	nn	0,6
FA 035	36,6	20,5	9,0	14,0	3,2	0,8	6,2	2,5	1,2	nn	0,5
FA 036	40,9	16,9	6,4	22,3	5,0	0,6	2,0	2,0	1,0	nn	0,5
FA 037	52,9	21,7	5,2	10,4	2,0	0,7	2,7	0,8	1,1	nn	0,3
FA 038	35,4	16,9	6,2	26,0	6,2	0,4	2,0	3,6	1,2	nn	0,5
FA 039	62,2	19,3	4,3	8,7	2,0	0,8	0,4	0,3	1,4	nn	0,2
FA 040	54,0	22,1	5,3	10,7	2,1	0,8	2,8	0,8	1,1	nn	0,3
FA 041	49,5	24,8	3,7	15,1	2,6	0,7	0,3	0,8	1,6	0,1	0,2
FA 042	36,3	21,4	5,8	24,5	4,5	0,5	1,6	1,4	1,6	nn	1,4
FA 043	33,8	18,5	6,1	22,7	5,1	0,6	5,4	3,0	1,4	nn	0,9
FA 044	36,0	20,2	5,1	16,4	4,0	0,8	9,3	4,8	1,2	nn	0,6
FA 045	56,8	31,8	5,0	0,9	0,8	2,1	0,2	0,2	1,7	nn	0,2
FA 046	45,5	21,5	5,2	12,2	3,0	1,1	7,7	0,8	0,6	nn	0,2
FA 047	32,2	21,8	6,4	25,6	5,4	0,6	2,1	2,3	1,4	nn	1,0
FA 048	34,8	17,7	6,2	26,9	6,1	0,4	1,8	2,2	1,3	nn	0,6
FA 049	47,8	21,6	5,0	14,4	4,1	0,9	1,1	1,9	1,1	0,2	0,6
FA 050	36,0	18,7	6,5	25,3	4,6	0,4	1,4	1,5	1,4	nn	2,0

Tabelle A VIII, Fortsetzung.

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
FA 051	40,0	21,9	5,5	18,6	4,0	0,7	3,6	1,9	1,0	0,1	0,6
FA 052	58,3	18,2	5,1	8,4	3,0	1,2	2,9	0,5	0,9	nn	0,4
FA 053	49,7	25,8	4,9	10,7	2,4	0,7	0,6	0,6	0,9	nn	1,7
FA 054	39,0	19,0	5,9	23,7	4,9	0,6	1,8	1,8	1,4	nn	1,2
FA 055	35,5	20,6	6,0	24,0	5,7	0,4	1,7	1,5	1,4	nn	1,4
FA 056	32,6	18,1	5,2	29,6	5,2	0,3	2,0	2,7	1,6	nn	1,2
FA 057	33,0	17,8	6,4	27,4	6,0	0,4	2,6	2,4	1,4	nn	1,2
FA 058	51,8	25,1	8,1	2,5	3,6	4,6	0,4	0,4	1,2	0,2	0,2
FA 059	47,4	29,9	3,7	7,5	2,1	0,9	0,4	0,5	3,5	nn	1,4
FA 060	16,8	7,5	3,4	54,1	1,6	0,4	0,2	13,1	0,4	nn	0,5
FA 061	15,8	7,0	2,9	54,7	1,6	0,4	0,2	15,5	0,4	nn	0,5
FA 062	14,3	6,4	2,9	57,6	1,6	0,3	0,2	14,7	0,4	nn	0,4
FA 063	20,5	8,6	3,5	53,5	1,5	0,4	0,2	7,0	0,5	nn	0,5
FA 064	15,1	6,8	3,0	56,1	1,6	0,4	0,2	14,4	0,4	nn	0,5
FA 065	37,9	19,7	5,8	16,0	3,7	0,5	9,5	2,8	0,8	nn	0,5
FA 066	34,9	19,4	5,8	18,9	4,3	0,7	7,8	3,4	1,2	nn	0,4
FA 067	49,5	17,3	11,7	4,4	1,5	1,9	0,6	0,5	0,7	nn	0,3
FA 068	35,7	21,6	5,6	23,4	4,6	0,5	1,5	1,1	1,5	nn	1,4
FA 069	33,3	20,2	5,9	25,1	6,0	0,3	1,7	1,3	1,5	nn	1,3
FA 070	45,3	19,9	5,8	16,9	3,7	0,6	1,9	1,7	1,1	0,1	0,5
FA 071	38,0	20,7	5,6	21,6	4,5	0,5	1,5	2,1	1,4	nn	1,5
FA 072	33,2	18,9	6,0	22,2	5,2	0,6	5,4	2,5	1,3	nn	0,9
FA 073	36,1	19,8	5,8	23,7	5,6	0,4	1,7	1,6	1,4	nn	1,3
FA 074	40,1	18,8	5,3	23,1	4,8	0,6	1,5	1,3	1,3	nn	1,2
FA 075	52,9	25,3	11,2	2,6	0,9	2,1	0,6	0,3	1,1	nn	0,4
FA 076	40,8	18,6	5,4	23,0	4,6	0,6	1,4	1,1	1,3	nn	1,1
FA 077	39,3	18,5	5,4	22,8	4,8	0,6	3,4	1,2	1,3	nn	1,1
FA 078	37,7	19,5	5,9	24,1	4,6	0,5	1,6	1,4	1,5	nn	1,1
FA 079	34,9	18,2	6,1	24,8	6,0	0,5	1,7	2,2	1,3	nn	1,4
FA 080	37,8	18,8	5,6	19,5	5,3	0,7	4,1	1,4	1,3	nn	1,1
FA 081	48,8	21,2	4,3	2,9	1,4	0,8	2,0	0,2	0,7	nn	0,3
FA 082	65,5	18,3	2,7	7,5	1,6	0,9	0,3	0,3	1,3	nn	nn
FA 083	35,2	19,7	5,5	23,0	5,5	0,4	1,8	1,4	1,3	nn	1,2
FA 084	32,0	16,2	7,9	28,3	6,0	0,3	0,8	3,9	1,1	0,2	0,6
FA 085	36,9	16,7	5,3	26,1	6,1	0,5	1,5	1,9	1,3	nn	0,9
FA 086	37,8	20,2	6,0	20,8	4,3	0,6	1,7	1,3	1,3	nn	1,0
FA 087	43,3	20,0	25,8	3,5	0,9	1,6	0,6	0,3	0,9	nn	0,2
FA 088	45,1	22,7	4,7	7,8	2,1	1,3	0,6	0,6	1,3	nn	0,5
FA 089	34,0	19,8	5,9	25,2	6,0	0,4	1,8	1,5	1,4	nn	1,3
FA 090	19,8	14,6	5,2	20,3	5,1	0,4	1,9	4,7	1,1	nn	1,3
FA 091	39,4	22,7	5,8	17,7	4,3	1,0	1,3	0,7	1,4	nn	0,9
FA 092	40,9	21,8	5,8	18,6	4,3	0,9	1,4	0,9	1,4	nn	1,0
FA 093	42,1	22,3	5,8	17,4	4,0	1,1	1,2	0,8	1,4	nn	0,9
FA 094	31,9	19,4	6,0	18,0	4,2	0,7	9,5	4,0	1,3	nn	0,3
FA 095	36,8	19,5	6,1	16,3	3,9	0,6	10,1	3,0	0,8	nn	0,4
FA 096	49,0	24,8	16,5	1,9	1,3	2,5	0,4	0,3	0,7	nn	0,3
FA 097	35,7	20,0	6,3	23,2	5,4	0,5	2,1	1,5	1,6	nn	1,3
FA 098	32,5	17,7	6,4	27,1	5,9	0,4	2,6	2,5	1,4	nn	1,2
FA 099	52,0	27,2	6,4	2,5	2,2	3,0	0,7	0,3	1,0	nn	0,5
FA 100	49,4	31,3	6,0	2,1	1,1	1,3	0,2	0,3	1,3	nn	0,4
FA 101	50,1	26,3	7,7	4,0	2,8	2,6	1,3	0,4	1,1	0,1	0,4
FA 102	53,6	22,0	8,8	5,1	2,5	2,6	0,8	1,3	0,7	nn	0,1

Tabelle A VIII, Fortsetzung.

Probe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	P ₂ O ₅
FA 103	45,2	24,1	7,6	6,9	1,9	1,2	0,5	0,8	1,3	0,1	1,2
FA 104	44,5	28,7	7,9	5,3	3,0	1,6	1,1	0,4	1,0	0,1	1,2
FA 105	46,3	29,4	8,0	2,8	2,0	2,8	1,0	0,3	1,1	nn	1,4
FA 106	46,2	27,7	9,2	5,8	3,3	2,0	1,1	0,8	1,0	0,1	1,1
FA 107	54,9	30,8	6,5	2,0	1,3	1,9	0,2	0,2	1,6	nn	0,2
FA 108	49,3	30,0	6,8	3,3	2,5	2,8	1,5	0,3	1,1	nn	1,2
FA 109	49,0	30,3	4,9	7,1	1,8	0,7	0,3	0,5	1,6	nn	1,9
FA 110	55,2	27,4	7,6	4,2	1,3	0,8	0,4	0,3	1,3	nn	1,1
FA 111	53,1	26,8	6,8	3,4	2,1	4,1	1,0	0,3	1,0	nn	0,6
FA 112	52,1	27,3	6,3	5,4	1,8	2,7	0,5	0,4	1,1	nn	0,7
FA 113	51,6	26,0	8,2	5,2	2,1	3,3	0,9	0,3	1,1	0,1	0,4
FA 114	56,3	25,6	6,8	4,0	1,7	2,4	0,4	0,3	1,0	0,1	0,6
FA 115	57,1	25,0	7,4	1,6	1,2	1,8	0,3	0,2	0,7	nn	nn
FA 116	42,5	28,7	17,5	4,9	1,2	1,4	0,2	0,4	0,8	nn	0,4
FA 117	41,2	25,7	13,4	9,2	1,9	2,1	0,3	0,7	1,0	0,1	1,0
FA 118	55,8	24,9	7,7	2,5	1,7	2,8	0,7	0,2	1,1	nn	0,3
FA 119	34,5	19,8	5,3	16,4	4,0	0,8	9,1	4,9	1,1	nn	0,5
FA 120	44,3	23,5	8,9	9,5	2,6	2,2	0,6	1,2	0,8	0,1	0,2
FA 121	48,2	25,3	5,2	1,3	0,7	1,9	0,3	0,2	1,3	nn	0,1
FA 122	44,5	23,0	9,0	9,7	2,6	2,2	0,6	1,1	0,8	0,1	0,2
FA 123	48,4	26,2	6,4	7,6	2,7	2,8	1,0	0,7	1,0	nn	0,4
FA 124	34,8	5,0	4,5	36,4	7,9	0,2	0,2	7,9	0,6	0,4	0,1
FA 125	37,0	19,1	5,9	20,0	5,3	0,6	4,5	2,3	1,3	nn	1,4
FA 126	42,5	24,2	15,5	9,2	1,9	2,6	0,3	1,3	0,9	0,2	0,8
FA 127	61,7	20,6	4,7	3,9	0,8	3,7	1,4	0,3	0,6	nn	0,5
FA 128	50,0	24,5	7,9	8,3	3,0	3,1	0,7	0,8	0,9	nn	0,2
FA 129	46,3	26,7	8,9	6,5	3,8	2,3	1,1	0,5	0,9	0,2	1,4
FA 130	46,5	27,6	12,9	3,8	2,7	2,7	1,1	0,4	1,0	0,1	1,2
FA 131	44,7	28,1	10,8	4,9	2,8	2,7	1,3	0,5	1,0	0,1	2,2
FA 132	45,2	20,4	8,1	19,0	2,1	1,6	0,4	1,8	0,6	nn	0,2
FA 133	31,3	18,3	5,9	25,8	5,2	0,4	4,9	2,5	1,4	nn	1,2
FA 134	52,0	26,7	8,1	3,3	2,0	4,4	0,9	0,3	0,9	nn	0,5
FA 135	51,0	25,8	14,0	4,2	1,3	1,8	0,3	0,6	0,8	nn	0,2
FA 136	50,4	35,2	2,9	4,6	1,4	0,7	0,2	0,4	1,8	nn	0,5
FA 137	41,9	22,5	6,0	18,5	3,9	1,1	1,4	1,0	1,5	nn	1,0
FA 138	39,8	22,5	5,9	19,2	4,0	1,1	1,4	1,3	1,5	nn	1,1
FA 139	50,8	34,5	5,7	2,6	1,1	1,2	0,3	0,2	1,5	nn	0,8
FA 140	41,5	22,4	6,0	18,6	4,1	1,1	1,4	1,0	1,5	nn	0,9
FA 141	55,1	29,9	5,6	2,6	0,8	0,7	0,3	0,2	1,8	nn	0,5
FA 142	53,5	33,3	3,0	4,1	1,0	0,6	0,4	0,4	1,7	nn	0,6
FA 143	54,2	24,8	3,7	10,9	1,1	0,6	3,1	0,2	0,6	nn	0,1
FA 144	48,8	20,2	4,5	11,9	3,0	1,3	6,2	0,7	0,8	nn	0,4
FA 145	64,3	27,6	3,3	0,5	0,3	0,9	nn	nn	1,9	nn	0,3
FA 146	59,4	28,5	4,7	1,0	0,6	1,5	nn	nn	1,8	nn	0,7
FA 147	39,5	23,4	5,2	3,2	1,1	0,6	0,1	0,3	1,0	nn	0,5
FA 148	47,4	31,6	4,5	3,7	1,4	0,6	0,2	0,4	1,4	nn	0,7
FA 149	15,5	7,1	3,1	55,7	1,6	0,4	0,2	14,3	0,4	nn	0,5

Tabelle A IX: Ergebnisse der Analysen der ersten Gruppe von Referenzmischungen für die Quantifizierung von Flugaschen bei Zugabe eines internen Standards. amo = amorpher Anteil, qz = Quarz, mu = Mullit, gy = Gips, an = Anhydrit, he = Hämatit, ma = Magnetit, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		Amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R_{wp}
30.0	2.5	40.0	7.5	10.0	5.0	5.0	#01	28.0	2.8	39.5	7.5	10.9	5.3	6.0	19.955
							#02	32.4	2.7	37.3	7.4	10.2	5.2	4.9	19.167
							#03	30.3	2.0	40.6	6.7	10.6	4.7	5.2	20.005
							#04	28.7	2.7	39.1	7.0	11.3	6.2	4.9	20.502
							#05	27.8	2.0	42.4	6.5	10.9	4.5	5.9	19.593
							#06	30.3	3.4	39.2	7.8	9.9	5.5	3.9	20.395
							#07	30.3	3.1	37.9	8.2	10.8	4.6	5.2	20.236
							#08	33.4	2.9	36.7	7.9	10.3	5.1	3.6	20.801
							#09	33.2	2.6	33.9	7.6	11.5	5.8	5.3	20.399
							#10	31.4	2.1	38.9	7.4	9.6	5.7	4.9	19.671
							Mittel	30.6	2.6	38.5	7.4	10.6	5.3	5.0	20.072
SD	2.0	0.5	2.3	0.5	0.6	0.6	0.8	0.492							
40.0	15.0	10.0	7.5	10.0	10.0	7.5	#01	40.7	14.4	9.6	5.9	11.0	10.0	8.4	20.236
							#02	36.2	16.7	11.7	6.5	10.1	10.0	8.8	19.535
							#03	40.7	14.8	10.5	6.8	9.9	9.7	7.7	20.204
							#04	40.0	13.5	10.4	6.2	10.7	10.7	8.5	18.992
							#05	40.8	14.7	9.8	6.3	9.9	10.2	8.3	21.015
							#06	40.2	14.4	11.2	6.6	10.1	10.2	7.3	19.593
							#07	42.6	14.3	9.5	7.5	9.1	9.6	7.5	19.716
							#08	38.2	16.8	8.6	7.3	11.3	10.4	7.5	19.793
							#09	39.5	15.4	10.6	6.2	10.1	10.3	7.9	20.525
							#10	40.9	15.3	9.2	6.3	10.1	10.2	8.1	20.063
							Mittel	40.0	15.0	10.1	6.6	10.2	10.1	8.0	19.967
SD	1.7	1.1	1.0	0.5	0.6	0.3	0.5	0.569							
55.0	5.3	21.3	3.2	3.2	6.4	5.3	#01	56.7	5.0	20.4	3.3	2.5	6.0	6.0	20.539
							#02	53.3	5.6	20.9	3.5	3.7	7.0	5.9	18.883
							#03	55.0	5.4	20.7	3.8	3.6	5.8	5.7	19.873
							#04	56.3	6.2	18.8	3.3	3.6	6.4	5.4	19.151
							#05	53.4	6.4	20.7	4.0	3.8	6.1	5.7	19.294
							#06	55.1	5.0	21.1	3.5	2.7	6.1	6.6	19.939
							#07	56.1	4.9	19.9	3.1	3.4	6.9	5.7	18.915
							#08	53.8	5.3	21.4	3.8	3.4	6.4	5.8	19.368
							#09	57.0	5.8	18.4	3.2	3.9	6.3	5.4	19.112
							#10	55.0	5.9	20.3	3.7	4.4	5.5	5.3	19.246
							Mittel	55.2	5.5	20.3	3.5	3.5	6.3	5.8	19.432
SD	1.3	0.5	1.0	0.3	0.5	0.5	0.4	0.525							

Tabelle A IX, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		Amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R _{wp}
65.0	1.3	20.0	3.8	5.0	2.5	2.5	#01	64.4	1.1	20.4	3.2	5.2	3.0	2.8	17.315
							#02	65.2	1.0	19.5	3.4	5.4	2.7	2.8	17.427
							#03	64.4	1.0	21.2	3.4	4.8	2.7	2.5	18.061
							#04	65.6	1.2	20.0	3.0	4.7	3.1	2.3	17.629
							#05	64.1	1.7	19.5	3.4	5.9	2.4	3.0	17.534
							#06	66.0	1.4	19.8	3.1	4.2	2.7	2.7	17.548
							#07	64.9	0.9	20.4	3.2	5.0	3.1	2.5	17.592
							#08	62.9	1.3	21.5	3.1	5.5	2.7	3.0	17.423
							#09	64.3	1.1	20.7	3.1	5.5	2.8	2.5	17.483
							#10	65.3	1.2	20.6	3.0	4.4	3.1	2.3	17.940
							Mittel	64.7	1.2	20.4	3.2	5.1	2.8	2.6	17.595
<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.2</i>	<i>0.7</i>	<i>0.2</i>	<i>0.5</i>	<i>0.2</i>	<i>0.3</i>	<i>0.234</i>							
73.8	3.1	12.4	1.9	1.9	3.7	3.1	#01	72.6	2.5	12.4	1.8	1.4	3.4	3.7	21.760
							#02	73.5	2.6	11.9	1.7	1.7	3.2	3.2	19.976
							#03	75.1	2.4	10.7	1.9	1.6	3.6	2.7	18.299
							#04	70.4	3.3	13.1	2.0	1.7	3.8	3.4	20.795
							#05	72.5	3.3	11.4	1.9	1.6	4.1	3.1	17.402
							#06	73.2	3.7	11.1	1.3	1.6	3.7	3.3	17.996
							#07	73.6	2.9	12.1	1.7	1.3	3.0	3.4	19.298
							#08	75.5	3.1	10.1	1.6	1.3	3.4	3.0	19.123
							#09	76.0	2.4	10.7	1.8	1.7	3.0	2.5	17.961
							#10	71.1	3.2	12.7	1.8	1.6	3.6	3.7	19.582
							Mittel	73.3	2.9	11.6	1.7	1.6	3.5	3.2	19.219
<i>SD</i>	<i>1.8</i>	<i>0.5</i>	<i>1.0</i>	<i>0.2</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>1.370</i>							
85.0	3.8	2.5	1.9	2.5	2.5	1.9	#01	85.1	3.4	2.3	2.0	2.5	1.9	2.9	17.761
							#02	85.7	3.4	2.6	1.7	1.6	2.7	2.3	16.916
							#03	84.7	4.2	2.8	1.3	2.9	2.2	2.0	16.352
							#04	83.7	4.3	3.4	1.6	2.5	2.5	2.1	15.741
							#05	84.2	3.8	2.8	1.5	2.9	3.2	1.7	16.000
							#06	86.0	2.7	2.5	1.7	2.5	3.1	1.4	17.367
							#07	83.7	4.9	3.1	1.6	1.9	2.6	2.2	16.732
							#08	85.1	3.8	1.6	1.8	2.5	3.2	2.0	16.550
							#09	86.6	3.4	2.2	1.5	1.8	2.5	2.0	16.728
							#10	85.5	3.7	2.0	1.9	2.7	2.4	1.9	16.562
							Mittel	85.0	3.8	2.5	1.7	2.4	2.6	2.1	16.671
<i>SD</i>	<i>1.0</i>	<i>0.6</i>	<i>0.5</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.595</i>							

Tabelle A IX, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R _{wp}
88.8	1.3	5.3	0.8	0.8	1.6	1.3	#01	87.9	1.3	5.8	0.4	1.0	1.9	1.6	16.571
							#02	88.8	0.9	5.3	0.4	0.6	2.3	1.7	17.916
							#03	89.9	0.7	4.7	0.6	1.0	1.7	1.3	19.389
							#04	89.4	0.9	5.2	0.7	0.7	1.8	1.2	16.646
							#05	90.5	0.8	4.4	1.1	0.5	1.6	1.2	16.706
							#06	87.9	1.4	5.8	0.6	0.8	2.1	1.5	16.647
							#07	91.5	1.0	3.5	0.4	1.1	0.8	1.7	17.738
							#08	90.9	1.4	4.2	0.3	0.1	1.8	1.2	19.293
							#09	89.7	1.1	4.8	0.4	1.1	1.7	1.3	17.118
							#10	89.8	0.6	4.4	1.0	0.7	2.1	1.3	17.246
							Mittel	89.6	1.0	4.8	0.6	0.8	1.8	1.4	17.527
							<i>SD</i>	<i>1.2</i>	<i>0.3</i>	<i>0.7</i>	<i>0.3</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>1.063</i>

Tabelle A X : Ergebnisse der Analysen der ersten Gruppe Referenzmischungen für die Quantifizierung von Flugaschen mit der « Virtual Standard method ». amo = amorpher Anteil, qz = Quarz, mu = Mullit, gy = Gips, an = Anhydrit, he = Hämatit, ma = Magnetit, no = Analysennummer, R_{wp} = gewichteter R-Wert, SD = Standardabweichung (absolut).

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R_{wp}
30.0	2.5	40.0	7.5	10.0	5.0	5.0	#01	30.2	2.7	38.9	7.7	10.4	5.2	4.9	16.154
							#02	30.6	2.4	38.3	8.0	10.5	5.2	5.1	16.288
							#03	29.4	2.7	41.4	7.5	9.6	4.7	4.7	16.563
							#04	30.4	2.5	40.8	7.7	9.7	4.4	4.5	16.272
							#05	30.5	2.6	39.0	7.5	10.4	5.1	4.9	15.162
							#06	31.8	2.5	39.2	6.6	10.0	5.2	4.7	16.215
							#07	30.0	2.6	39.7	7.8	10.6	4.7	4.7	16.276
							#08	31.6	2.1	39.4	7.1	10.1	4.6	5.2	17.294
							#09	29.9	2.8	40.6	6.8	10.5	4.6	4.9	15.795
							#10	31.4	1.9	39.7	7.1	10.4	4.9	4.7	17.969
							Mittel	30.6	2.5	39.7	7.4	10.2	4.9	4.8	16.399
<i>SD</i>	<i>0.8</i>	<i>0.3</i>	<i>1.0</i>	<i>0.5</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>0.2</i>	<i>0.730</i>							
40.0	15.0	10.0	7.5	10.0	10.0	7.5	#01	39.9	15.0	8.5	8.2	10.0	10.8	7.7	16.661
							#02	40.3	15.6	10.0	7.6	9.4	9.8	7.3	17.034
							#03	40.9	15.4	8.0	8.1	10.1	9.8	7.7	15.921
							#04	41.0	15.8	8.0	7.8	10.4	9.2	7.9	16.837
							#05	40.6	14.6	9.3	7.6	10.6	9.7	7.6	16.840
							#06	40.1	16.3	9.6	7.6	9.4	9.4	7.6	17.441
							#07	39.9	15.4	7.7	8.2	10.3	10.6	7.9	16.946
							#08	41.2	14.9	8.9	7.9	10.4	8.9	7.8	17.248
							#09	39.9	16.1	10.3	7.6	9.2	9.5	7.4	16.840
							#10	40.0	15.8	9.5	7.5	10.0	9.1	8.1	17.219
							Mittel	40.4	15.5	9.0	7.8	10.0	9.7	7.7	16.899
<i>SD</i>	<i>0.5</i>	<i>0.5</i>	<i>0.9</i>	<i>0.3</i>	<i>0.5</i>	<i>0.6</i>	<i>0.2</i>	<i>0.395</i>							
54.5	5.3	21.3	3.4	3.4	6.4	5.3	#01	56.1	5.7	20.4	3.4	3.6	5.7	5.1	15.504
							#02	53.5	4.7	23.6	3.8	3.5	5.5	5.4	14.821
							#03	55.6	5.1	21.9	3.3	3.2	5.8	5.1	15.065
							#04	54.8	5.5	21.7	3.4	4.0	5.4	5.2	15.097
							#05	55.4	5.2	21.4	3.7	3.4	5.6	5.4	14.536
							#06	55.0	5.3	21.5	3.8	3.5	6.2	4.8	14.357
							#07	52.6	5.9	22.5	4.2	3.9	6.1	4.8	14.907
							#08	55.9	5.6	20.9	3.4	2.9	6.0	5.2	14.480
							#09	53.7	5.8	22.1	3.3	3.7	6.2	5.2	14.516
							#10	54.5	5.4	20.7	3.7	4.3	6.3	5.0	15.148
							Mittel	54.7	5.4	21.7	3.6	3.6	5.9	5.1	14.843
<i>SD</i>	<i>1.1</i>	<i>0.4</i>	<i>0.9</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>0.2</i>	<i>0.349</i>							

Tabelle A X, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R _{wp}
65.0	1.3	20.0	3.8	5.0	2.5	2.5	#01	62.7	1.2	22.8	3.6	3.6	3.0	3.0	14.239
							#02	64.0	0.8	21.8	3.8	4.9	2.0	2.7	13.809
							#03	64.3	0.8	21.4	3.8	4.9	2.2	2.6	14.457
							#04	61.9	1.2	22.8	3.7	5.0	2.8	2.6	13.974
							#05	64.0	1.2	21.3	3.5	5.2	2.1	2.7	14.024
							#06	63.5	1.0	21.9	3.8	4.9	2.3	2.6	13.512
							#07	64.7	1.1	21.2	3.6	4.7	2.2	2.6	13.633
							#08	64.2	0.9	22.8	3.2	4.6	2.0	2.4	13.254
							#09	64.0	0.8	21.6	3.8	4.8	2.5	2.5	13.755
							#10	65.0	0.7	21.5	3.7	4.6	2.0	2.6	13.750
							Mittel	63.8	1.0	21.9	3.7	4.7	2.3	2.6	13.841
							<i>SD</i>	<i>0.9</i>	<i>0.2</i>	<i>0.6</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>0.332</i>
73.8	3.1	12.4	1.9	1.9	3.7	3.1	#01	74.8	2.3	12.5	1.7	2.0	3.3	3.4	13.476
							#02	73.4	3.1	12.8	1.9	1.8	3.7	3.4	13.604
							#03	73.9	3.5	12.3	2.0	1.7	3.1	3.5	13.731
							#04	73.4	2.6	13.8	1.5	2.1	3.5	3.1	13.523
							#05	73.8	3.1	11.9	2.1	2.4	3.4	3.3	14.096
							#06	72.8	2.8	12.6	2.4	2.1	3.9	3.4	13.484
							#07	71.9	3.8	13.1	2.4	2.0	3.7	3.1	13.736
							#08	73.5	2.5	12.5	2.3	2.1	3.9	3.2	13.626
							#09	73.5	3.1	12.8	1.9	2.2	3.4	3.0	13.492
							#10	73.6	2.7	13.9	2.1	1.8	2.7	3.1	13.700
							Mittel	73.5	3.0	12.8	2.0	2.0	3.5	3.3	13.647
							<i>SD</i>	<i>0.7</i>	<i>0.5</i>	<i>0.6</i>	<i>0.3</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>0.178</i>
85.0	3.8	2.5	1.9	2.5	2.5	1.9	#01	84.2	3.6	2.5	1.7	2.7	2.9	2.4	12.960
							#02	85.3	3.6	2.1	1.9	2.6	2.2	2.3	12.585
							#03	84.2	3.8	3.0	1.6	2.6	2.7	2.1	12.432
							#04	85.3	3.9	2.3	2.2	1.7	2.6	2.0	12.213
							#05	85.9	3.1	2.0	1.8	2.1	2.9	2.2	12.934
							#06	85.1	3.4	2.3	1.7	2.9	2.4	2.3	12.584
							#07	85.1	4.0	2.4	1.7	2.5	2.0	2.3	12.821
							#08	85.3	3.6	2.9	1.7	2.3	2.3	1.9	13.008
							#09	85.4	3.6	2.9	1.7	2.0	2.4	2.0	12.383
							#10	85.0	3.1	2.8	1.9	2.5	2.7	1.9	13.254
							Mittel	85.1	3.6	2.5	1.8	2.4	2.5	2.1	12.718
							<i>SD</i>	<i>0.5</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.3</i>	<i>0.2</i>	<i>0.312</i>

Tabelle A X, Fortsetzung.

Referenzmischung, eingewogen [%]							no	Referenzmischung, analysiert [%]							
amo	qz	mu	gy	an	he	ma		amo	qz	mu	gy	an	he	ma	R _{wp}
88.8	1.3	5.3	0.8	0.8	1.6	1.3	#01	89.9	0.7	5.4	0.9	0.8	0.9	1.4	12.801
							#02	89.0	1.2	5.3	1.0	0.8	1.6	1.2	12.264
							#03	87.4	1.0	6.3	0.8	1.3	2.1	1.1	12.034
							#04	89.4	0.8	5.4	0.9	0.6	1.9	1.0	12.826
							#05	89.4	1.1	5.2	0.8	0.9	1.1	1.6	12.689
							#06	89.4	0.8	5.1	0.8	1.1	1.5	1.2	12.281
							#07	88.3	1.3	5.2	0.9	1.1	1.9	1.3	12.493
							#08	89.9	0.8	5.6	0.8	0.3	1.4	1.1	12.696
							#09	89.6	0.7	5.0	0.8	1.0	1.3	1.6	12.402
							#10	89.3	1.3	6.2	0.7	0.3	1.2	1.1	12.564
							Mittel	89.2	1.0	5.5	0.8	0.8	1.5	1.3	12.505
							<i>SD</i>	<i>0.8</i>	<i>0.2</i>	<i>0.4</i>	<i>0.1</i>	<i>0.3</i>	<i>0.4</i>	<i>0.2</i>	<i>0.246</i>

Tabelle A XI: Ergebnisse der Analysen der zweiten Gruppe Referenzmischungen für die Quantifizierung von Flugaschen mit der « Virtual Standard method ». no = Analysennummer, amo = amorpher Anteil, qz = Quarz, mu = Mullit, gy = Gips, an = Anhydrit, he = Hämatit, ma = Magnetit, fk = Freikalk, pe = Periklas, cc = Kalzit, ml = Melilith, mw = Merwinit, C2S = Dikalziumsilikat („Belit“), C3A = Trikalziumaluminat (kubisch und orthorhombisch gesamt als kubisch berechnet), SD = Standardabweichung (absolut).

no	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz
Einwaage	66,7	0,0	0,0	0,0	4,0	2,0	0,0	2,3	3,3	0,0	5,6	0,0	10,0	6,1
#01	65,2	0,4	0,0	0,0	4,4	1,8	0,0	2,3	3,1	0,0	6,6	0,0	9,7	6,5
#02	66,8	0,2	0,0	0,0	4,0	1,8	0,1	2,8	3,1	0,0	5,1	0,0	9,4	6,7
#03	65,7	0,2	0,0	0,0	4,4	1,7	0,0	2,6	3,1	0,0	5,7	0,1	10,2	6,3
#04	67,2	0,4	0,1	0,1	3,5	0,5	0,0	2,2	3,1	0,0	6,0	0,0	10,5	6,4
#05	67,9	0,3	0,0	0,0	4,0	0,2	0,0	2,5	3,0	0,0	5,7	0,0	10,2	6,2
#06	66,6	0,4	0,0	0,0	3,9	0,2	0,0	2,5	3,4	0,0	5,9	0,1	10,9	6,1
#07	68,6	0,5	0,0	0,0	3,6	0,2	0,0	2,2	3,0	0,0	5,6	0,0	9,9	6,4
#08	68,0	0,7	0,0	0,0	4,2	0,3	0,0	2,3	3,2	0,0	5,3	0,0	9,7	6,3
#09	68,1	0,4	0,0	0,0	3,9	0,3	0,0	2,3	3,0	0,0	5,4	0,0	10,3	6,3
#10	68,3	0,5	0,0	0,1	3,8	0,2	0,1	2,3	3,1	0,0	5,2	0,0	10,0	6,4
Mittel	67,2	0,4	0,0	0,0	4,0	0,7	0,0	2,4	3,1	0,0	5,7	0,0	10,1	6,4
SD	1,1	0,1	0,0	0,0	0,3	0,7	0,0	0,2	0,1	0,0	0,4	0,0	0,4	0,2
Einwaage	66,6	0,0	0,0	0,0	6,0	4,0	0,0	0,0	0,0	6,0	0,5	10,0	5,0	1,9
#01	67,9	0,1	0,3	0,3	6,0	4,2	0,1	0,4	0,1	6,0	0,2	8,0	5,4	1,0
#02	68,0	0,1	0,3	0,2	5,9	4,1	0,0	0,5	0,2	5,4	0,3	7,8	5,8	1,4
#03	66,9	0,0	0,4	0,3	6,5	4,1	0,1	0,3	0,4	6,3	0,0	8,3	4,7	1,7
#04	67,7	0,2	0,1	0,2	6,4	4,1	0,0	0,2	0,3	6,6	0,0	8,6	4,6	1,0
#05	68,7	0,2	0,4	0,1	6,3	3,9	0,0	0,1	0,1	5,9	0,0	8,2	5,0	1,1
#06	68,4	0,1	0,4	0,3	6,2	3,9	0,1	0,2	0,2	5,5	0,1	8,6	4,8	1,2
#07	67,5	0,3	0,3	0,0	6,3	3,4	0,1	0,2	0,0	6,3	0,1	9,2	5,3	1,0
#08	67,4	0,1	0,1	0,0	6,6	3,8	0,0	0,2	0,1	6,0	0,1	9,7	4,5	1,4
#09	67,6	0,1	0,2	0,1	6,5	3,7	0,0	0,3	0,2	6,3	0,0	9,3	4,7	1,0
#10	66,9	0,3	0,3	0,0	6,4	3,1	0,0	0,1	0,2	6,5	0,0	10,5	4,7	1,0
Mittel	67,7	0,2	0,3	0,2	6,3	3,8	0,0	0,3	0,2	6,1	0,1	8,8	5,0	1,2
SD	0,6	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1	0,1	0,1	0,4	0,1	0,8	0,4	0,2
Einwaage	71,9	0,0	1,0	2,5	0,0	0,0	0,0	3,3	2,5	4,0	6,2	2,0	0,0	6,6
#01	72,8	0,0	0,5	2,6	0,0	0,0	0,0	3,0	3,1	3,6	6,3	2,1	0,1	5,9
#02	71,2	0,2	0,4	2,0	0,1	0,2	0,1	3,3	3,1	3,6	6,1	3,1	0,1	6,5
#03	71,2	0,0	0,4	1,6	0,0	0,0	0,0	2,9	3,0	4,0	7,7	2,1	0,2	6,9
#04	72,6	0,1	1,0	2,9	0,2	0,1	0,1	2,5	3,1	4,1	6,1	1,0	0,1	6,1
#05	72,1	0,0	0,5	2,2	0,0	0,0	0,1	3,0	2,9	3,5	7,2	1,9	0,1	6,5
#06	71,4	0,0	1,0	2,0	0,0	0,0	0,0	2,7	3,4	4,0	6,8	2,3	0,0	6,4
#07	69,7	0,2	1,6	2,0	0,1	0,2	0,0	3,0	3,0	4,4	7,0	2,0	0,0	6,8
#08	72,6	0,0	1,6	3,0	0,0	0,0	0,0	2,0	3,1	3,6	6,6	1,0	0,1	6,4
#09	70,6	0,0	1,0	2,3	0,0	0,1	0,0	3,0	3,0	3,8	7,1	2,1	0,0	7,0
#10	72,7	0,0	0,7	1,6	0,1	0,0	0,0	3,3	3,0	3,3	6,4	2,5	0,2	6,2
Mittel	71,7	0,1	0,9	2,2	0,1	0,1	0,0	2,9	3,1	3,8	6,7	2,0	0,1	6,5
SD	1,0	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,0	0,4	0,1	0,3	0,5	0,6	0,1	0,4

Tabelle A XI, Fortsetzung.

no	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz
Einwaage	82,8	0,0	5,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	1,0	5,0	0,0	2,2
#01	82,7	0,0	4,5	2,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1	2,3	0,5	5,5	0,0	1,8
#02	83,3	0,0	4,9	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	1,9	0,7	5,6	0,0	1,6
#03	82,8	0,0	5,2	1,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	0,4	5,5	0,1	1,9
#04	83,3	0,0	5,6	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5	0,4	4,4	0,1	1,7
#05	82,0	0,0	5,5	2,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,3	0,4	5,6	0,0	1,6
#06	81,7	0,2	5,3	2,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	1,9	0,8	5,9	0,1	1,6
#07	83,0	0,0	5,8	1,0	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	2,5	0,0	5,3	0,1	1,9
#08	83,8	0,0	4,7	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,7	1,0	4,8	0,0	2,0
#09	81,6	0,0	5,6	2,1	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	1,5	0,5	6,8	0,0	1,8
#10	79,9	0,1	5,4	4,4	0,2	0,0	0,1	0,2	0,1	1,8	0,9	4,8	0,0	2,1
Mittel	82,4	0,0	5,3	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	2,1	0,6	5,4	0,0	1,8
SD	1,1	0,1	0,4	0,9	0,1	0,0	0,0	0,1	0,1	0,4	0,3	0,7	0,1	0,2

Tabelle A XII: Ergebnisse der Analysen der dritten Gruppe Referenzmischungen für die Quantifizierung von Flugaschen mit der « Virtual Standard method ». no ... Analysennummer, amo ... amorpher Anteil, qz ... Quarz, mu ... Mullit, gy ... Gips, an ... Anhydrit, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, fk ... Freikalk, pe ... Periklas, cc ... Kalzit, ml ... Melilith, mw ... Merwinit, C2S ... Kalziumdisilikat („Belit“), C3A ... Trikalziumaluminat (kubisch und orthorhombisch gesamt als kubisch berechnet), th ... Thenardit, ye ... Ye'elimit, SD ... Standardabweichung (absolut).

no	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
Einwaage	78,7	0,5	0,0	6,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	2,0	4,0
#01	79,2	0,4	0,1	4,9	0,1	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	1,1	0,0	0,1	7,6	2,5	3,8
#02	79,4	0,8	0,0	4,8	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1	0,0	0,9	0,1	0,0	7,5	2,4	3,8
#03	79,6	0,2	0,0	5,3	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	0,0	1,0	0,0	0,3	7,0	2,4	3,8
#04	79,4	0,1	0,2	5,3	0,1	0,1	0,0	0,0	0,7	0,1	0,7	0,0	0,0	7,0	2,5	3,8
#05	78,2	0,2	0,1	5,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,6	0,0	1,0	0,1	0,0	8,1	2,4	4,0
#06	77,8	0,4	0,0	5,0	0,0	0,0	0,2	0,1	0,5	0,1	1,2	0,0	0,0	8,1	2,5	4,1
#07	80,0	0,3	0,1	5,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0	0,1	7,1	2,4	3,8
#08	80,3	0,1	0,1	5,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,4	0,0	0,0	7,1	2,3	3,9
#09	77,9	0,3	0,0	5,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,8	0,1	0,4	0,1	0,0	8,2	2,5	4,2
#10	80,2	0,2	0,0	5,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0	0,0	7,2	2,4	3,8
Mittel	79,2	0,3	0,1	5,2	0,0	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0	0,7	0,0	0,1	7,5	2,4	3,9
SD	0,9	0,2	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1	0,1	0,2	0,0	0,4	0,0	0,1	0,5	0,1	0,1
Einwaage	78,7	0,5	2,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	6,0	2,0
#01	76,9	0,7	2,2	2,4	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,9	0,1	0,0	8,1	6,2	2,3
#02	76,9	0,5	1,7	2,3	0,0	0,0	0,0	0,2	0,4	0,1	0,7	0,1	0,1	8,0	6,7	2,3
#03	76,2	0,3	2,6	2,5	0,1	0,2	0,1	0,1	0,6	0,0	0,7	0,0	0,4	7,5	6,7	2,0
#04	76,0	0,4	2,8	2,6	0,1	0,0	0,0	0,1	0,7	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	6,8	2,2
#05	76,7	0,8	2,3	2,5	0,2	0,0	0,0	0,0	0,2	0,0	0,5	0,2	0,1	7,8	6,5	2,2
#06	76,6	0,3	2,6	2,5	0,1	0,0	0,1	0,0	0,3	0,1	1,1	0,0	0,0	7,8	6,3	2,2
#07	76,9	0,6	2,1	2,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,2	1,0	0,0	0,1	7,5	6,7	2,3
#08	76,8	0,1	2,3	2,4	0,1	0,0	0,0	0,1	0,4	0,0	1,1	0,1	0,1	7,7	6,7	2,1
#09	76,8	0,4	2,5	2,4	0,0	0,1	0,1	0,0	0,2	0,2	0,9	0,1	0,0	8,0	6,1	2,2
#10	76,4	0,2	2,2	2,7	0,0	0,2	0,0	0,2	0,8	0,0	0,6	0,1	0,0	7,7	6,7	2,2
Mittel	76,6	0,4	2,3	2,4	0,1	0,1	0,0	0,1	0,4	0,1	0,8	0,1	0,1	7,8	6,5	2,2
SD	0,3	0,2	0,3	0,2	0,1	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,1	0,2	0,3	0,1
Einwaage	72,5	0,0	10,0	10,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	0,0	6,8	0,0	0,0
#01	75,2	0,2	8,4	9,1	0,0	0,2	0,1	0,0	0,2	0,0	0,3	0,0	0,0	5,8	0,5	0,0
#02	73,5	0,0	9,4	8,3	0,0	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0	0,9	0,0	0,0	6,9	0,4	0,3
#03	73,1	0,0	9,8	8,3	0,2	0,0	0,0	0,2	0,4	0,0	0,9	0,0	0,4	6,7	0,0	0,0
#04	74,5	0,0	8,9	9,4	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	0,4	0,0	0,0	5,7	0,3	0,1
#05	72,1	0,0	9,5	9,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	0,1	7,4	0,5	0,1
#06	73,5	0,0	9,8	8,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,7	0,1	1,0	0,0	0,1	6,7	0,0	0,0
#07	72,9	0,0	9,5	8,8	0,1	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	0,6	0,1	0,1	6,8	0,3	0,2
#08	71,1	0,0	9,9	9,2	0,0	0,0	0,2	0,1	0,3	0,1	0,7	0,0	0,0	7,8	0,3	0,3
#09	72,3	0,1	9,5	8,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,0	0,8	0,0	0,1	7,4	0,6	0,0
#10	73,4	0,0	10,1	8,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,1	0,3	0,2	0,0	6,8	0,2	0,1
Mittel	73,2	0,0	9,5	8,7	0,0	0,0	0,0	0,1	0,4	0,1	0,7	0,0	0,1	6,8	0,3	0,1
SD	1,2	0,1	0,5	0,5	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,3	0,1	0,1	0,7	0,2	0,1

Tabelle A XII, Fortsetzung.

no	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
Einwaage	78,7	0,5	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,8	0,0	0,0	7,5	4,0	6,0
#01	78,2	0,6	0,5	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	0,2	0,5	0,0	0,3	7,3	4,1	5,8
#02	77,4	0,5	0,6	2,3	0,0	0,0	0,1	0,1	0,5	0,2	1,0	0,0	0,1	7,6	3,8	5,8
#03	78,7	0,5	0,2	2,3	0,0	0,0	0,1	0,0	0,3	0,1	0,9	0,0	0,0	7,3	3,8	5,8
#04	78,4	0,3	0,1	2,3	0,2	0,1	0,0	0,1	0,5	0,4	0,5	0,1	0,2	7,0	4,0	5,8
#05	77,1	0,4	0,4	2,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,7	0,1	0,9	0,2	0,6	7,2	4,2	6,0
#06	77,0	0,4	0,4	2,2	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	0,0	1,5	0,0	0,0	7,6	4,0	6,1
#07	78,9	0,2	0,4	2,2	0,0	0,0	0,0	0,1	0,5	0,0	0,6	0,0	0,2	7,3	3,6	6,0
#08	79,4	0,5	0,0	2,5	0,0	0,0	0,1	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0	0,0	7,0	3,8	5,8
#09	78,9	0,1	0,3	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,0	0,8	0,0	0,0	7,2	4,4	5,8
#10	78,6	0,3	0,1	2,5	0,2	0,2	0,1	0,0	0,3	0,2	0,5	0,0	0,1	7,3	3,8	5,8
Mittel	78,3	0,4	0,3	2,3	0,1	0,0	0,1	0,1	0,4	0,1	0,8	0,0	0,2	7,3	4,0	5,9
SD	0,8	0,2	0,2	0,1	0,3	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1						

Tabelle A XIII: Ergebnisse der Analysen der Flugascheproben mit der « Virtual Standard method ».

no ... Analysennummer, amo ... amorpher Anteil, qz ... Quarz, mu ... Mullit, gy ... Gips, an ... Anhydrit, he ... Hämatit, ma ... Magnetit, fk ... Freikalk, pe ... Periklas, cc ... Kalzit, ml ... Melilith, mw ... Merwinit, C2S ... Kalziumdisilikat („Belit“), C3A ... Kalziumtrialuminat (kubisch und orthorhombisch gesamt als kubisch berechnet), th ... Thenardit, ye ... Ye'elimit, nn ... nicht nachgewiesen (Wert unter Nachweisgrenze).

Probe	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
FA001	62	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	29	nn	nn	6	nn	nn
FA002	66	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	24	nn	nn	7	nn	nn
FA003	92	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	3	nn	nn	3	nn	nn
FA004	81	<2	nn	5	nn	nn	nn	nn	nn	<2	<2	4	<2	5	nn	nn
FA005	80	nn	2	7	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	3	nn	6	nn	nn
FA006	82	<2	<2	4	nn	5	<2	4	nn	nn						
FA007	89	nn	nn	<2	nn	3	<2	4	nn	nn						
FA008	85	nn	4	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	nn	8	nn	nn
FA009	82	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	4	nn	6	nn	nn	6	nn	nn
FA010	81	nn	nn	5	nn	nn	nn	<2	nn	<2	2	3	nn	6	nn	nn
FA011	71	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	22	nn	nn	6	nn	nn
FA012	94	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	2	nn	nn
FA013	96	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn
FA014	86	nn	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	<2	nn	6	nn	nn
FA015	80	2	<2	5	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	3	<2	5	nn	nn
FA016	70	2	2	7	nn	2	nn	<2	nn	<2	nn	5	4	5	nn	<2
FA017	77	nn	<2	8	nn	<2	nn	nn	nn	<2	2	<2	4	2	2	nn
FA018	78	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	nn	14	nn	nn	4	nn	nn
FA019	87	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	nn	12	nn	nn
FA020	79	nn	nn	nn	nn	nn	nn	4	3	nn	7	nn	nn	7	nn	nn
FA021	71	2	2	5	nn	2	nn	nn	nn	2	nn	6	4	5	nn	<2
FA022	90	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	5	nn	nn	4	nn	nn
FA023	96	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	nn	2	nn	nn
FA024	82	2	nn	4	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	3	3	2	nn	nn
FA025	77	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	16	nn	nn	5	nn	nn
FA026	64	2	2	8	nn	2	nn	<2	nn	2	nn	6	4	8	nn	2
FA027	79	2	<2	nn	nn	2	nn	<2	nn	<2	<2	5	2	6	nn	nn
FA028	69	2	3	9	nn	2	nn	<2	nn	2	<2	5	2	5	nn	nn
FA029	90	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	7	nn	nn
FA030	81	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	7	nn	nn	10	nn	nn
FA031	57	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	30	nn	nn	11	nn	nn
FA032	95	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	nn	nn
FA033	78	<2	2	6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	6	2	5	nn	nn
FA034	92	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	nn	3	nn
FA035	88	nn	nn	<2	nn	nn	nn	<2	nn	<2	3	nn	nn	5	nn	nn
FA036	80	2	<2	<2	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	5	2	5	nn	<2
FA037	84	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	6	nn	nn	9	nn	nn
FA038	73	4	nn	5	nn	<2	nn	nn	nn	2	nn	5	3	7	nn	nn
FA039	79	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	5	nn	nn	15	nn	nn
FA040	80	nn	nn	nn	nn	2	nn	nn	nn	nn	6	nn	nn	11	nn	nn
FA041	85	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	9	nn	nn	5	nn	nn
FA042	81	nn	<2	7	nn	nn	nn	nn	nn	<2	<2	4	<2	5	nn	nn
FA043	85	nn	nn	7	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	<2	2	2	nn	nn
FA044	89	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	2	4	nn
FA045	65	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	30	nn	nn	5	nn	nn
FA046	96	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	4	nn	nn
FA047	80	2	nn	4	nn	nn	nn	nn	nn	<2	<2	3	<2	7	nn	nn
FA048	81	<2	<2	5	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	5	2	3	nn	nn

Tabelle A XIII, Fortsetzung.

Probe	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
FA049	87	2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	7	nn	nn
FA050	78	<2	2	4	nn	nn	nn	nn	nn	2	2	6	nn	6	nn	nn
FA051	87	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	nn	6	nn	nn
FA052	86	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	nn	12	nn	nn
FA053	78	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	14	nn	nn	8	nn	nn
FA054	77	<2	<2	5	nn	nn	nn	nn	nn	2	2	4	2	7	nn	nn
FA055	77	nn	<2	7	nn	nn	nn	nn	nn	2	2	5	2	4	nn	nn
FA056	72	3	2	9	nn	2	nn	<2	nn	2	nn	4	2	4	nn	nn
FA057	68	<2	2	11	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	7	3	5	nn	nn
FA058	76	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	14	nn	nn	7	nn	nn
FA059	52	nn	nn	nn	nn	<2	nn	2	nn	nn	36	nn	nn	8	nn	nn
FA060	57	8	12	nn	nn	12	nn	nn	nn	6	nn	3	nn	nn	nn	<2
FA061	49	14	12	2	nn	13	nn	nn	nn	5	nn	3	nn	nn	nn	<2
FA062	50	13	10	2	nn	16	nn	nn	nn	4	nn	3	nn	nn	nn	nn
FA063	59	6	9	nn	2	14	nn	nn	nn	5	nn	2	nn	2	<2	nn
FA064	48	11	12	2	nn	13	nn	nn	nn	7	nn	4	nn	nn	nn	<2
FA065	93	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	2	nn
FA066	94	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	2	nn
FA067	84	nn	3	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	4	nn	nn	7	nn	nn
FA068	86	nn	<2	3	nn	3	nn	5	nn	nn						
FA069	74	nn	nn	7	nn	nn	nn	nn	nn	2	3	6	2	5	nn	nn
FA070	85	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	3	nn	7	nn	nn
FA071	86	<2	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	2	2	3	nn	4	nn	nn
FA072	86	nn	nn	6	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	2	2	2	nn	nn
FA073	73	nn	<2	7	nn	nn	nn	<2	nn	nn	3	5	2	7	nn	nn
FA074	76	<2	2	6	nn	nn	nn	nn	nn	<2	2	3	2	7	nn	nn
FA075	77	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	16	nn	nn	5	nn	nn
FA076	79	nn	<2	6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	4	<2	6	nn	nn
FA077	81	nn	2	6	nn	nn	nn	nn	nn	2	<2	3	<2	6	nn	nn
FA078	79	nn	nn	7	nn	nn	nn	<2	nn	<2	<2	4	<2	5	nn	nn
FA079	82	<2	<2	2	nn	nn	nn	<2	nn	2	nn	5	2	4	nn	nn
FA080	83	<2	nn	5	nn	nn	nn	nn	nn	<2	2	<2	<2	6	nn	nn
FA081	64	nn	<2	<2	nn	nn	nn	nn	<2	<2	21	nn	nn	11	nn	nn
FA082	67	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	8	nn	nn	25	nn	nn
FA083	77	nn	<2	7	nn	nn	nn	nn	nn	<2	2	3	2	6	nn	nn
FA084	70	2	<2	6	nn	2	nn	nn	nn	<2	<2	4	3	6	nn	3
FA085	75	<2	<2	4	nn	2	nn	<2	nn	nn	nn	4	3	9	nn	nn
FA086	83	nn	nn	3	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	4	<2	6	nn	nn
FA087	84	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	4	nn	6	nn	nn	3	nn	nn
FA088	70	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	nn	17	<2	nn	10	nn	nn
FA089	79	nn	<2	7	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	4	2	5	nn	nn
FA090	83	6	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	4	nn	4	2	<2	nn	nn
FA091	85	nn	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	4	2	nn	5	nn	nn
FA092	87	<2	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	2	3	<2	nn	4	nn	nn
FA093	89	nn	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	3	nn	nn	5	nn	nn
FA094	89	nn	<2	6	nn	<2	2	2	5	nn						
FA095	94	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	nn	2	nn
FA096	68	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	19	nn	nn	9	nn	nn
FA097	76	<2	<2	6	nn	nn	nn	nn	nn	<2	2	5	2	5	nn	nn
FA098	73	<2	2	7	nn	<2	nn	nn	nn	nn	<2	6	2	6	nn	nn
FA099	72	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	21	nn	nn	5	nn	nn
FA100	43	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	nn	44	nn	nn	10	nn	nn

Tabelle A XIII, Fortsetzung.

Probe	amo	an	C2S	C3A	cc	fk	gy	he	ma	ml	mu	mw	pe	qz	th	ye
FA101	63	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	nn	22	nn	nn	10	nn	nn
FA102	89	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	8	nn	nn
FA103	66	nn	nn	nn	nn	2	nn	<2	nn	nn	20	nn	nn	10	nn	nn
FA104	61	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	30	nn	<2	5	nn	nn
FA105	68	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	28	nn	nn	3	nn	nn
FA106	66	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	24	<2	<2	5	nn	nn
FA107	59	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	34	nn	nn	5	nn	nn
FA108	72	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	24	nn	nn	3	nn	nn
FA109	59	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	32	nn	nn	8	nn	nn
FA110	61	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	28	nn	nn	9	nn	nn
FA111	92	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	5	nn	nn	3	nn	nn
FA112	70	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	21	nn	nn	8	nn	nn
FA113	89	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	6	nn	nn	3	nn	nn
FA114	77	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	17	nn	nn	5	nn	nn
FA115	70	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	24	nn	nn	6	nn	nn
FA116	77	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	3	nn	16	nn	nn	3	nn	nn
FA117	90	nn	nn	<2	nn	<2	nn	nn	2	nn	4	nn	nn	nn	nn	nn
FA118	88	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	8	nn	nn	4	nn	nn
FA119	94	nn	nn	3	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	nn	nn	<2	<2	nn
FA120	77	nn	nn	nn	2	nn	nn	nn	2	<2	9	nn	nn	8	nn	nn
FA121	55	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	33	nn	nn	11	nn	nn
FA122	78	nn	nn	nn	2	nn	nn	nn	2	2	8	nn	nn	9	nn	nn
FA123	68	nn	6	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	18	<2	nn	4	nn	nn
FA124	45	12	6	2	nn	8	nn	nn	nn	4	nn	7	5	11	nn	<2
FA125	83	nn	<2	5	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	2	2	6	nn	nn
FA126	94	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	3	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn
FA127	100	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn
FA128	81	nn	nn	nn	2	nn	nn	nn	nn	nn	6	nn	nn	9	nn	nn
FA129	69	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	20	<2	<2	6	nn	nn
FA130	70	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	23	nn	nn	4	nn	nn
FA131	74	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	19	nn	nn	4	nn	nn
FA132	89	2	3	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	<2	2	nn	nn	nn	nn
FA133	79	nn	3	7	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	4	2	2	nn	nn
FA134	90	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	6	nn	nn	3	nn	nn
FA135	77	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	2	nn	15	nn	nn	4	nn	nn
FA136	46	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	49	nn	nn	4	nn	nn
FA137	90	<2	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	3	nn	nn	3	nn	nn
FA138	86	<2	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	3	<2	nn	5	nn	nn
FA139	45	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	<2	nn	47	nn	nn	6	nn	nn
FA140	85	<2	nn	3	nn	nn	nn	nn	nn	<2	3	<2	nn	5	nn	nn
FA141	56	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	<2	nn	37	nn	nn	6	nn	nn
FA142	50	nn	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	<2	43	nn	nn	6	nn	nn
FA143	86	nn	<2	<2	nn	<2	nn	nn	nn	nn	8	<2	nn	3	nn	nn
FA144	95	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	<2	nn	<2	nn	nn	3	nn	nn
FA145	29	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	48	nn	nn	22	nn	nn
FA146	39	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40	nn	nn	19	nn	nn
FA147	48	nn	nn	<2	nn	nn	nn	nn	nn	nn	40	nn	nn	10	nn	nn
FA148	47	nn	nn	<2	nn	nn	nn	<2	nn	nn	44	nn	nn	7	nn	nn
FA149	51	15	10	<2	nn	14	nn	nn	nn	6	nn	3	<2	<2	nn	nn

Freiberg, den 10.01.07

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch
Alter: 37
Eltern: Walter und Brigitte Westphal

Beruflicher Werdegang

Seit 02/2003 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg
Bis 12/2002 Charge d`Etudes (Ingenieur F&E) bei Lafarge Laboratoire Central de Recherche, St Quentin Fallavier
Bis 06/2001 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Ausbildung

09/1989 - 09/1998 Studium der Physik und der Geologie an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Abschluß als Diplom-Geologe
11/1988 – 07/1989 Wehrdienst
09/1976 – 07/1988 Schulausbildung; Erwerb der allgemeinen Hochschulreife an der Erweiterten Oberschule „Karl-Marx“ in Karl-Marx-Stadt (jetzt Agricola-Gymnasium, Chemnitz)

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich

1. die eingereichte Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfaßt und keine andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe sowie die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.
2. zu keinem früheren Zeitpunkt mich um einen Doktorgrad beworben und ich demzufolge auch keinen vergeblichen Promotionsversuch unternommen noch habe.

Torsten Westphal
