

ZUM PYROPHYLLIT-VORKOMMEN IN TAN MAI (VIETNAM)

Le Thi Lai¹, Jörn Kasbohm², Ly Ba Tien³, Tran Xuan Toan⁴*

¹ Institute of Geological Sciences, National Center for Science and Technology, Vietnam,
E-mail: lethilai@igs.ncst.ac.vn

² Institut für Geologische Wissenschaften, Universität Greifswald
E-mail: kasbohm@mail.uni-greifswald.de

³ Institute of Geology and Mineral Resources, Vietnam

⁴ Geological Survey of Vietnam, Vietnam

Zusammenfassung

Seit 1974 ist im Norden Vietnams das Pyrophyllit-Vorkommen von Tan Mai bekannt. Es befindet sich ca. 10 km südlich der chinesischen Grenze im nördlichen Teil der Quang Ninh Provinz. Insgesamt wurde ein Lagerstättenvorrat von mehr als 40 Millionen Tonnen ausgewiesen (TRAN XUAN TOAN 1979, 1983).

Dieses Vorkommen ist Ergebnis einer hydrothermal-metasomatischen Alteration von sauren Vulkaniten und subvulkanischen Gesteinen (Rhyolith, Rhyolith-Dazit, Felsit und rhyolitische Tuffe). Es handelt sich vorwiegend um linsenförmige Lagerstättenkörper. Bislang wird anhand der Al_2O_3 -Verteilung eine Alunit – Kaolinit/Dickit – Pyrophyllit-Abfolge der Mineralisation ausgehalten (TRAN XUAN TOAN 1983, ULLRICH 1991). Die genaue genetische Beschreibung dieses Vorkommens ist noch nicht endgültig erfolgt.

Alunit tritt in der Regel im Kontakt zu Schiefer und Siltstein auf, während kaolinitisches und pyrophyllitisches Material insbesondere in Nachbarschaft mit Pyroklastika und Vulkaniten anzutreffen ist.

Pyrophyllit ist meist in dichter, grünlich gefärbter und leicht transparenter Form ausgebildet. Es werden drei Typen unterschieden: (i) reiner, quarz-freier Pyrophyllit mit Spuren an Kaolinit (> 95 % Pyrophyllit); (ii) Pyrophyllit mit bis zu 60 % Quarz und (iii) quarz-freier kaolinitischer Pyrophyllit (ca. 40 % Kaolinit).

Seit 1980 wird die Lagerstätte vorwiegend für den Inlandbedarf in der Keramik- und Schamotteproduktion genutzt. Generell könnte insbesondere der Quarz-freie Pyrophyllit bei der Synthese von Ultrahart-Materialien eingesetzt werden. Ebenfalls könnte er Talk in der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie substituieren (ULLRICH 1991).

Einleitung

In Vietnam werden hinsichtlich der Ausbildung von Kaolin-Lagerstätten fünf regionale Kernbereiche ausgehalten. Der Komplex **Song Hong** (Nordvietnam) ist an das Störungssystem des Roten Flusses gebunden (Nordufer) und nordwestlich von Hanoi zu lokalisieren. Die Lagerstätten des Bereiches **Dong Bac** befinden sich im äußersten Nordosten des Landes. Die Vorkommen des **Dong Hoi**-Gebietes sind im zentralen Bereich Vietnams auf einem 10 km breiten Streifen zwischen Berg- und Küstenlandschaft wieder zu finden. Die Kaolin-Provinz **Da Lat** stellt im Süden des Landes eine Hochfläche dar (1300 – 1500 m NN) und die sedimentären Kaolin-Lagerstätten im Mekong-Delta werden als **Bing Doung**-Revier zusammengefasst.

Im bergigen Gelände des **Dong Bac**-Feldes ist im nördlichen Teil der Quang Ninh-Provinz lediglich 10 km südlich der chinesischen Grenze die Kaolin-Pyrophyllit-Lagerstätte Tan Mai ausgebildet (Abb. 1). Sie liegt in einem Höhenbereich von 100 – 800 m NN (Abb. 2). Im Jahr 1974 erkannt, wurden von 1980 – 1985 systematische Erkundungsarbeiten an dieser Lagerstätte hydrothermalen Ursprungs durchgeführt. In deren Ergebnis wurde ein Vorrat von 40 Millionen Tonnen Rohmaterial ausgewiesen (TRAN XUAN TOAN 1979, 1983).

Geologische Position

Das betrachtete Lagerstättenrevier ist insbesondere durch paläozoische Sedimente (Tan Mai-Formation [Ordizium-Silur]: Quarz-Chlorit-Schiefer, Quarz-Glimmerschiefer, rotbrauner Siltstein) und durch mesozoische Vulkanite (Song Hien Formation [mittlere Trias]: Rhyolith,

Rhyolith-Dazit, Felsit und rhyolitische Tuffe, Konglomerate, Kalk) und im Hangenden wieder-

Geological Setting of Tan Mai Pyrophyllite Deposit

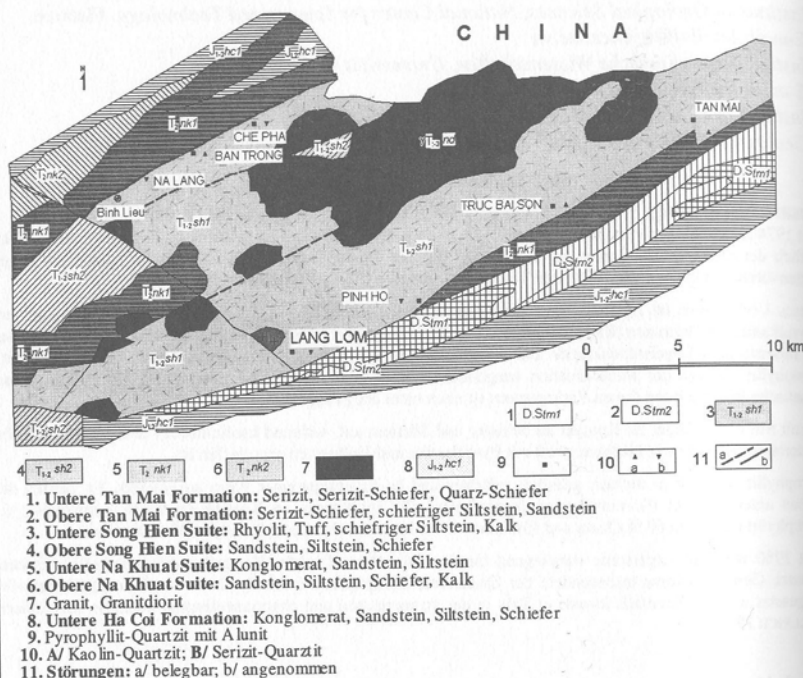


Abb. 1. Geologische Situation des Kaolin-Lagerstättenfeldes Dong Bac unter Berücksichtigung bislang erkannt-
ter Pyrophyllit-Vorkommen am SW-Rand der Yangtze-Plattform (nach TRAN XUAN TOAN, 1983) (*Tan Mai*
siehe rechts oben)

rum Sedimente (Na Khuat-Formation [mittlere Trias]: Konglomerat Sandstein, Siltstein, Schiefer) geprägt (Abb. 1). Ein intensives tektonisches Störungssystem ist sowohl landschaftsprägend (Abb. 2) als auch Ausgangspunkt der Kaolinit-Pyrophyllit-Lagerstättenbildung. Die unterschiedlichen Lagerstättenkörper sind meist linsenförmig entlang der Störungszonen ausgebildet (Abb. 3).

Mineralisation

Mineralisation

TRAN XUAN TOAN (1983) sowie ULRICH (1991) beschreiben anhand eines zunehmenden Al_2O_3 -Gehaltes folgende Mineralisationszonen:

1. Pyrophyllisierter rhyolitischer Tuff (mit hohem Quarz-Anteil)
2. Pyrophyllit (mit niedrigem Quarz-Anteil)
3. reiner Pyrophyllit bzw. Phyrophyllit mit geringem Kaolinit-Beimengungen
4. Pyrophyllit
5. Kaolinit-Pyrophyllit
6. Kaolinit-Dickit
7. Kaolinit-Alunit
8. Alunit

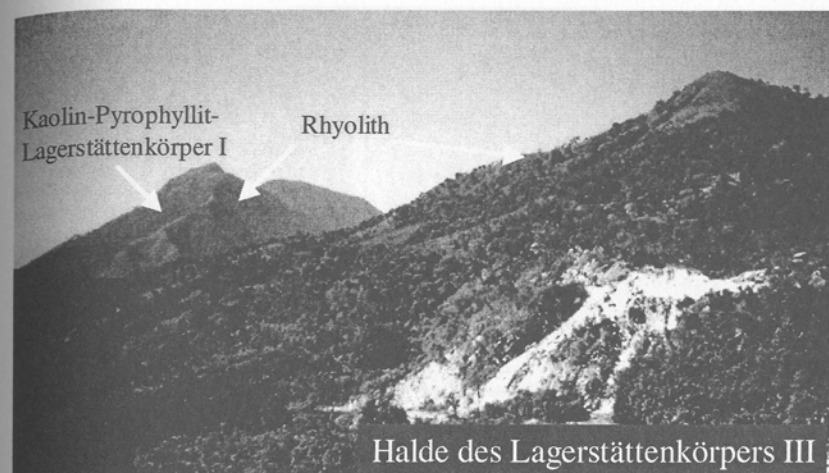
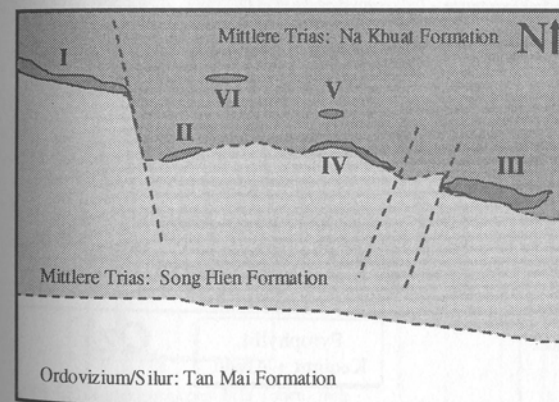


Abb. 2. Lagerstätte Tan Mai: Blick auf Kaolin-Pyrophyllit-Lagerstättenkörper III (Halde, im Vordergrund) und Lagerstättenkörper I (links, im Hintergrund)



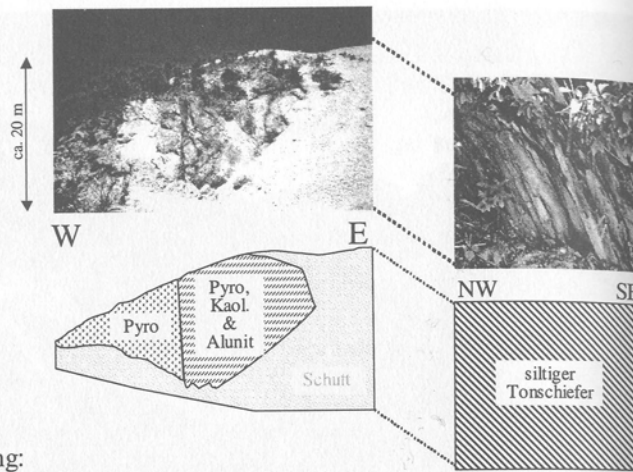
Legende:

- III
Kaolin-Pyrophyllit-Lagerstättenkörper III

Abb. 3. Schematische Darstellung der störungsgebundenen Lagerstättenverhältnisse im hydrothermalen Komplex Tan Mai

Es ist gegenwärtig außerordentlich kompliziert, hinreichend exakt die einzelnen Entwicklungsetappen der Lagerstättengese zu beschreiben. Generell werden nach TRAN XUAN TOAN (1983) infolge hydrothormaler Alterationen die Alunit-Zonen im Kontakt mit den mesozoischen Schiefen und Siltsteinen angetroffen, während reine Pyrophyllit-Vorkommen an den Randbereichen der Effusiva und Pyroklastika zu lokalisieren sind (Abb. 4).

Kaolinit: Minerale der Kaolinit-Gruppe sind im Anstehenden in Form dichter, grau-grünlicher Massen zu erfassen (Abb. 5 oben, links). Die dichten Massen sind von geringer Härte und haben mitunter eine leichte Transparenz. Mittels Röntgendiffraktometrie und vor allem durch die unterschiedliche Dehydroxylationstemperatur von Kaolinit ($\sim 550^\circ\text{C}$) und Dickit ($\sim 670^\circ\text{C}$) kann auch eine Abschätzung des Kaolinit/Dickit-Verhältnisses erfolgen (Abb. 5 rechts).



Profilentwicklung:

Rhyolith

Pyrophyllit

Pyro, Kaol. & Alunit

Siltstein

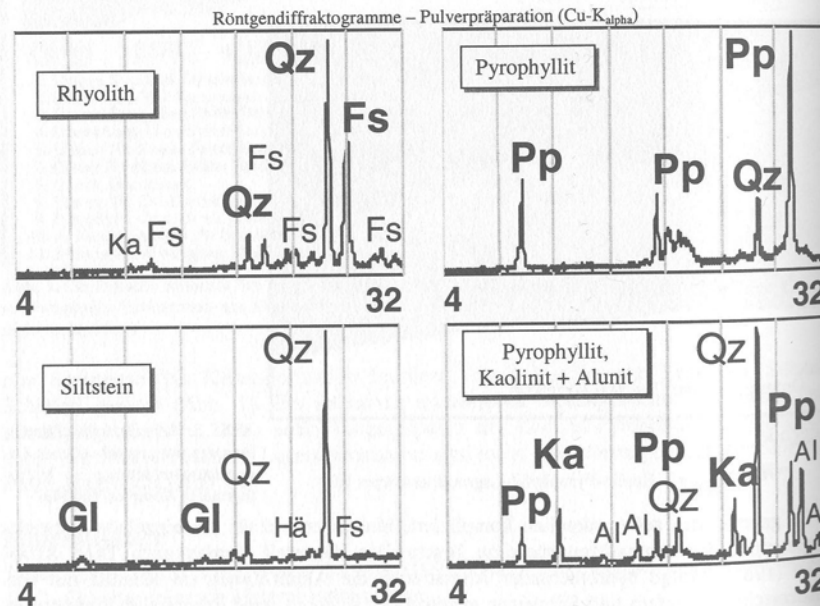
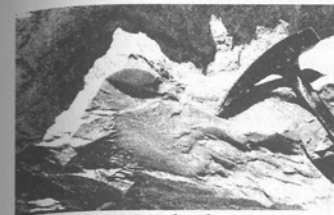
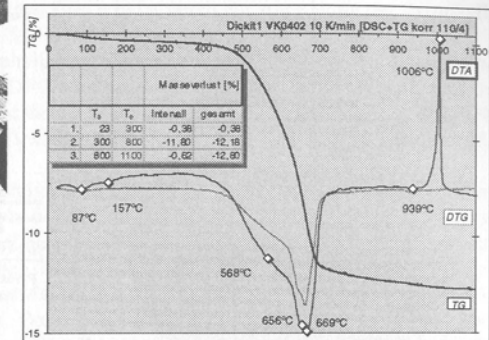


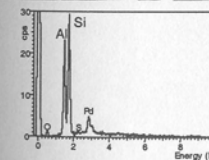
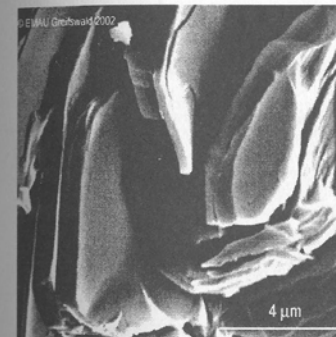
Abb. 4. Ausschnitt aus dem zonalen Aufbau der Mineralisation zwischen mesozoischem Rhyolith (links, nicht dargestellt) und rotbraunem Siltstein (rechts) sowie Beleg der Einstufung per Röntgendiffraktometrie
Legende: Al – Alunit; Fs – Feldspat (Plagioklas); Hä – Hämatit; Gl – dioktaedrischer Glimmer; Ka – Kaolinit und/oder Dickit; Pp – Pyrophyllit; Qz – Quarz



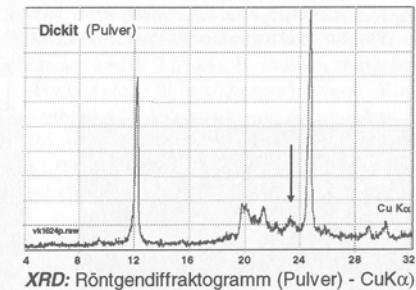
Anstehendes:
Dickit – dichte, graugrüne Masse



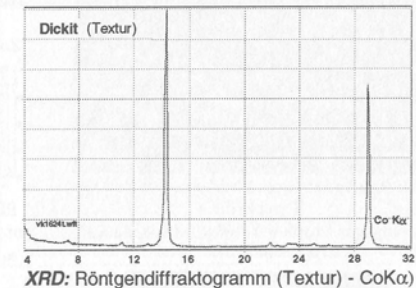
DTA/TG: Thermoanalytische Aufnahme von reinem Dickit (mit geringen Kaolinit-Anteil) mit Dehydroxylationstemperatur bei 670°C



SEM: Rasterelektronisches Bild (oben) von pseudohexagonalen Dickit-Blättchen mit EDX-Spektrum (unten)
[Al:Si-Verhältnis=1:1]



XRD: Röntgendiffraktogramm (Pulver) - CuKα



XRD: Röntgendiffraktogramm (Textur) - CoKα

Abb. 5. Phasenanalytischer Beleg und Charakterisierung des Auftretens von Dickit in der hydrothermalen Lagerstätte Tan Mai

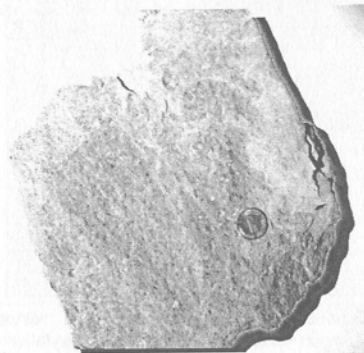
Pyrophyllit: In der Lagerstätte Tan Mai werden drei Pyrophyllit-Mineralassoziationen unterschieden:

Typ 1: reiner, Quarz-freier Pyrophyllit mit Spuren an Kaolinit (> 95% Pyrophyllit)

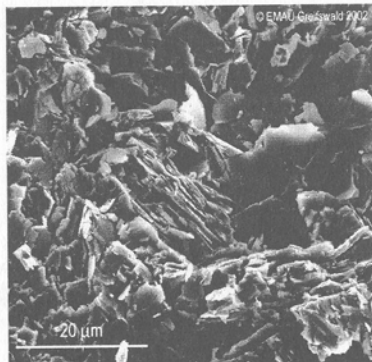
Typ 2: Pyrophyllit mit bis zu 60% Quarz

Typ 3: Quarz-freier kaolinitischer Pyrophyllit (mit bis zu 40% Kaolinit/Dickit).

Demnach kann das in Abb. 4 dargestellte Pyrophyllit-Auftreten zum Typ I gerechnet werden. Wie auch Kaolinit/Dickit liegt Pyrophyllit als feste und dichte Masse vor. Makroskopisch ist in der Regel noch die „fleckige“ Rhyolith-Matrix erkennbar (Abb. 6 oben, links).



Handstück Pyrophyllit
[Fundort: siehe Pyrophyllit-Zone in Abb. 4]
(Rhyolith-Struktur noch erkennbar)



SEM: Rasterelektronenmikroskopisches Bild von Pyrophyllit
(ursprüngliche Rhyolith-Struktur noch erkennbar - Interpretation siehe rechts)

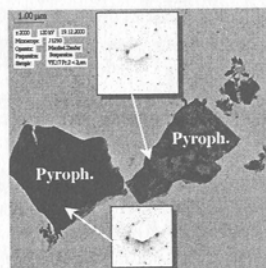
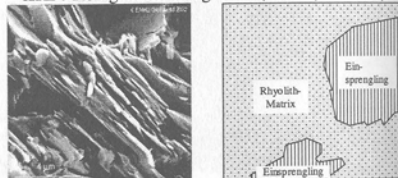
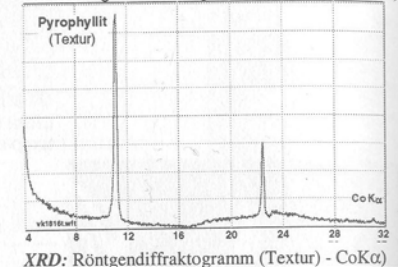
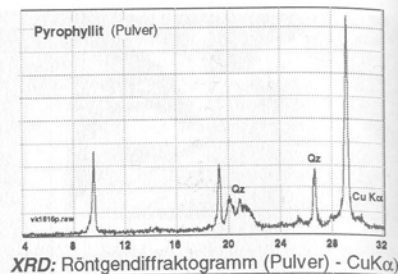
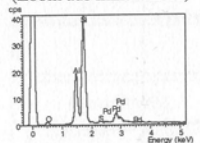


Abb. 6. Charakterisierung des Auftretens von Pyrophyllit (hier Typ I) im Umfeld von hydrothermal altertem Rhyolith mittels Röntgendiffraktometrie (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (SEM & EDX) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM & EDX)



SEM: Hochkantstehender Pyrophyllit
(Zoom aus linkem Bild)



EDX-Spektrum Pyrophyllit aus obigem Bild
(Al : Si = 1 : 2)

TEM: Pyrophyllit in xenomorpher, blättchenförmiger Ausbildung und als 1M-Polytyp (in beiden Elektronenbeugungsbildern gilt $|\Phi_{110}| / |\Phi_{020}| < 1$)
[TEM-Material entstammt dem Bereich 'Pyro, Kaol. & Alunit' in Abb. 4]

TEM-EDX:

Mineralformel linkes Partikel:
 $\text{Al}_{1,99}\text{Fe}^{3+}_{0,01}[(\text{OH})_2\text{Si}_{3,99}\text{Al}_{0,01}\text{O}_{10}]$

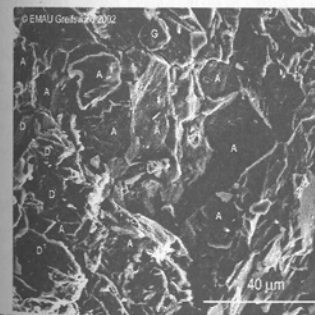
Mineralformel rechtes Partikel:
 $\text{Al}_{1,98}\text{Fe}^{3+}_{0,02}\text{Mn}_{0,01}[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

Auch im rasterelektronenmikroskopischen Bild scheint durch die Anordnung der Pyrophyllit-Kristallite die ursprüngliche Rhyolith-Struktur erkennbar zu sein (Abb. 5 rechts).

Röntgendiffraktometrisch zeigt Pyrophyllit aus Tan Mai in der Gesamtprobe die typischen Interferenzen entsprechend des JCPDF-Datenblattes 12-203 mit 2M₁-Polytypie und nur geringfügigen Intensitätsabweichungen davon (Hauptreflexe: 3.08 Å [100 %], 9.21 Å [50 %], 4.58 Å [40 %]). Auch die breiten Reflexbanden bei 4.40 Å und 4.17 Å sind gleichermaßen auszuhalten (Abb. 6 rechts oben).

Mittels Elektronenbeugung wird jedoch in der Fraktion < 2 µm offensichtlich, dass hier Pyrophyllit als 1M-Polytyp dominiert (Abb. 6 links, unten). Diese Unterscheidung der Polytypie mittels Elektronenbeugung wird nach ZÖLLER (1993) ermöglicht. Inwieweit sich dadurch unterschiedliche Pyrophyllit-Generationen darstellen, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Morphologisch ist Pyrophyllit von Tan Mai auch in der Fraktion < 2 µm xenomorph und blättchenförmig entwickelt (Abb. 6 unten). Damit zeigt dieser Pyrophyllit eine vergleichbare morphologische Ausbildung, wie sie ebenfalls z.B. von Shokozan (Japan) und Robbins (USA, North Carolina, API No.49) bekannt ist (s. HENNING & STÖRR 1986).

Alunit: Die Alunit-haltigen Zonen, die zumeist im Kontakt mit den Siltsteinen ausgebildet sind, zeichnen sich in der rasterelektronenmikroskopischen Abbildung durch ein sehr dichtes, grobkristallines und nahezu porenfreies Gefüge aus (Abb. 7 links). In solchen Bereichen werden vereinzelt auch Kaolinit/Dickit und Al-Hydroxide (Gibbsit/Diaspor) erfasst. Röntgenographisch ist Alunit mittels dem JC-PDF-Datenblatt 14-136 hinreichend beschrieben (Hauptreflexe: 2.99 Å [100 %], 2.29 Å [80 %], 1.926 Å [70 %]; wichtige diagnostische Reflexe im vorderen Bereich: 5.77 Å [30 %], 4.96 Å [60 %]). Differentialthermoanalytisch belegen die beiden endothermen Reaktionen bei 580°C und 800°C die Alunit-Dominanz in dieser Probe.



SEM: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Alunit (vereinzelt mit Kaolinit/Dickit und Gibbsit/Diaspor)
EDX: A - Alunit, D - Kaolinit/Dickit, G - Gibbsit/Diaspor

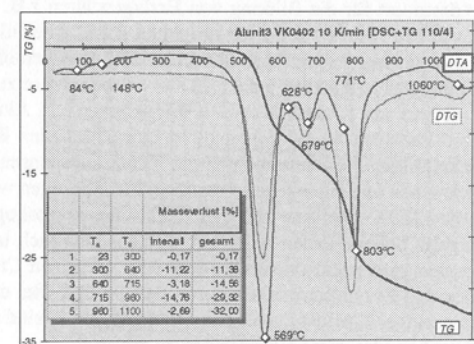


Abb. 7. Phasenanalytische Charakterisierung von Alunit-Vorkommen in der Lagerstätte Tan Mai

Eine Übersicht zur chemischen Zusammensetzung typischer Mineralisationen kann Tab. 1 entnommen werden.

Tab. 1. Chemische Zusammensetzung typischer Mineralisationen in der Lagerstätte Tan Mai (in Masse-%)

	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	62.1	63.3	49.9	66.8	62.62	62.91
Al ₂ O ₃	28.5	28.5	38.9	36.3	29.4	29.61
Fe ₂ O ₃	0.2	0.1	<0.1	0.82	0.27	0.28
TiO ₂	0.6	0.4	0.4	0.50	0.32	0.32
CaO	0.6	-	<0.3	-	0.13	0.13
MgO	0.02	-	0.5	-	0.14	0.14
Na ₂ O	0.1	-	0.3	0.25	0.05	0.05
K ₂ O	0.1	-	0.1	7.50	-	-
LOI	5.80	4.8	9.3	-	-	-

(1) Pyrophyllit Typ I (4) Alunit
 (2) Pyrophyllit Typ I (5) Pyrophyllit-Partikel (Probe VK14)
 (3) Pyrophyllit Typ III (6) Pyrophyllit-Partikel (Probe VK17)
 (40% Kaolinit) (s. Abb. 6 unten)

Analysen: (1)+(3) ULRICH (1991)
 (2)+(4) TRAN XUAN TOAN (1983)
 (5)+(6) aus TEM-EDX-Analysen

Indikationen für Erzlagerstättenbildung

Hydrothermale Überprägungen in der Nähe von Granit oder Rhyolith sind prinzipiell auch prädestiniert für die Bildung von Erzlagerstätten z.B. vom Typ 'dissiminated bzw. porphyry copper ore'. Ein Hinweis auf mögliche sulfidische Bildungen könnte das Auftreten von Pyrit in den Alterationsbereichen darstellen. Bei den chemischen Analysen der vietnamesischen Erkundungsarbeiten sind jedoch keine weiteren Vererzungen auffällig gewesen. Nach DILL et al. (2000) und KASBOHM et al. (2000) können z.B. Alunit, Crandallit u.ä. (so genannte Aluminium-Phosphat-Sulfat-Mineralen) in hydrothermalen Kaolin-Vorkommen zur Indikation von mehrstufigen Hydrothermalphasen, Vererzungsphasen und zur Abschätzung der Relation von hypogenen und supergenen Prozessen herangezogen werden.

In den EDX-Analysen im Rasterelektronenmikroskop konnten an Alunit-Partikeln kein Ba, Pb oder Seltene Erden detektiert werden. Lediglich in der feinen Fraktion < 2 µm traten im Transmissionselektronenmikroskop sehr vereinzelt Crandallit-Kristallite auf, die neben Phosphor und Strontium nur in Spuren Barium und Blei enthielten. Damit zeigt sich bis dato nur ein geringer Einfluss supergener Prozesse und es sind anscheinend in diesem Areal der Lagerstätte Tan Mai keine Vererzungen zu erwarten.

Verwendung des Rohstoffes

Seit 1980 wird Kaolinit/Pyrophyllit in der Lagerstätte Tan Mai abgebaut. Auf Grund fehlender hinreichender mineralogischer Untersuchungen gestaltet sich die konkrete Ansprache der jeweiligen Mineralisation beim Abbau vor Ort als zu unsicher. Außerdem gibt es bislang keinerlei Forderungen mineral-selektiv zu fördern. Der Abbau wird lediglich anhand des Al₂O₃-Gehalts gesteuert. Im Inland wird dieser Rohstoff nur für Keramik- und Feuerfestton-Produkte eingesetzt.

Umfangreiche kleintechnologische Untersuchungen von ULRICH (1991) empfehlen insbesondere den quarzfreien Pyrophyllit z.B. zur Synthese von Ultrahart-Materialien, als Formbinder und Schmiermittel in der Gummiindustrie. Ebenso kann er Talk in der Kosmetik und pharmazeutischen Industrie ersetzen.

Literatur

- DILL, H. G.; BOSSE, H.-R.; KASBOHM, J. (2000): Mineralogical and chemical studies of volcanic-related argillaceous industrial minerals of the Central American Cordillera (Western El Salvador).- in: *Economic Geology* 95: 517-538.
- HENNING, K.-H.; STÖRR, M. (1986): Electron micrographs (TEM, SEM) of clays and clay minerals.- Akademie-Verlag Berlin [Schriftenreihe für geologische Wissenschaften, Bd. 25]: 352 S.
- KASBOHM, J.; HENNING, K.-H.; DILL, H. G. (2000): Charakterisierung von APS-Mineralphasen in Kaolinen mittels TEM-EDX.- In: *Berichte der DTTG, Jahrestagung Greifswald, 30.8.-1.9.2000*: 141-157.
- TRAN XUAN TOAN (1979): Alunit nguon cung cap nguyen lieu cho cong nghiep hoa chat. *Thong bao khoa hoc va ky thuat*, 4, (26-30).
- TRAN XUAN TOAN (1983): Quarzit Tan Mai va nhung khoang vat di kem. *Luan van Pho tien sy*, truong Dai hoc Mo dia chat, Ha Noi.
- ULLRICH, B. (1991): Mineralogical investigation of raw material from the Tan Mai pyrophyllite deposit in Vietnam. *cif/Ber. DKG* 68, 5, 211-21.
- ZÖLLER, M. H. (1993): Charakterisierung von Illitkristallen durch konvergente Elektronenbeugung.- In: *Berichte der Deutschen Ton- und Tonmineralgruppe e.V.*: 211-220 [Beiträge zur Jahrestagung der DTTG 1992].