

**SPEKTROCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN
SCHWIERMINERAL-
KONZENTRATEN
AUS
SVZ-NORWEGEN**

**DIPLOMARBEIT
VORGELEGT
VON
FARIBORZ VAHEDI**

MAIERZ 1984

4210

**SPEKTROCHEMISCHE
UNTERSUCHUNGEN
AN
SCHWIERMINERAL-
KONZENTRATEN
AUS
SVZ-NORWEGEN**

**27 ABBILDUNGEN
15 TABELLEN
I-VI ANLAGEN**

**DIPLOMARBEIT
VORGELEGT
VON
FARIBOZ VAHEDI**

**INSTITUT FÜR GEOCHEMIE
PETROLOGIE UND LAGERSTÄTT-
TENKUNDE DER JOHANN-WOLFG-
ANG-GÖTTE UNIVERSITÄT**

MÄRZ 1981

VORWORT

Das Thema der vorliegenden Arbeit wurde von Prof. Dr. H. URBAN vom Institut für Geochemie, Petrologie und Lagerstättenkunde der Universität Frankfurt vergeben.

Herrn Prof. Dr. H. URBAN danke ich sehr herzlich für die intensive Betreuung dieser Arbeit und für die ungezählten lehrreichen Diskussionen.

Weiterhin gilt mein besonderer Dank Herrn Dr. W. FORKEL vom Institut für Geochemie, Petrologie und Lagerstättenkunde der Universität Frankfurt. Sein fachliches Wissen hat mir bei apparativen und analytischen Fragen sehr viel weitergeholfen.

Außerdem danke ich Frau S. BUSCHHAUS und allen Studienkollegen, die mich durch ihre Sachkenntnisse bei dieser Arbeit unterstützt haben.

INHALTSVERZEICHNIS

Vorwort		Seite
	EINLEITUNG	1
1.	GEOGRAPHISCHE UND MORPHOLOGISCHE GEGEBENHEITEN	3
2.	GEOLOGISCHER RAHMEN	5
3.	PETROGRAPHIE DER GESTEINE	8
3.1.	Grauer Gneis	8
3.2.	Quarz-Feldspat-Granulit(Quarz-Feldspat-Gneis)	10
3.3.	Augengneis	12
3.4.	Granat-Graphit-Horizont oder Granathorizont	12
3.5.	Amphibolite	13
3.6.	Pegmatite und Quarzadern	15
3.7.	Übersicht über die im Untersuchungsgebiet meist vertretenen Mineralien und ihre chemi- sche Zusammensetzung	16
4.	METHODIK	
4.1.	Probenahme	17
4.1.1.	Mechanische Aufbereitung	19
4.2.	Die Entwicklung der Emissionsspektroskopie	23
4.3.	Prinzip der Emissionsspektroskopie	23
4.4.	Beschreibung der Apparatur	25
4.4.1.	Anregungsquelle	25
4.4.2.	Spektrograph	27
4.4.3.	Photoplatte und ihre Behandlung	29
4.4.4.	Photometer	30
4.5.	Spektrochemische Übersichtsanalyse und ihre Ergebnisse	32
4.5.1.	Auswahl der Analysenlinie	35
4.5.2.	Diskussion der Ergebnisse	35
4.6.	Halbquantitatives Spektralanalysenverfahren	37
4.6.1.	Allgemeines	37
	Zur Bestimmung von Kupfer	38
	Zur Kobalt- und Nickelbestimmung	39
4.6.2.	Die Genauigkeit der Ergebnisse und die Nach- weisgrenzen der halbquantitativen Spektral- analyse	40
4.7.	Herstellung von Matrix, innerem Standard und von Eichmischungen	43
4.7.1.	Die Matrixherstellung	43
	Zur Herstellung der synthetischen Matrix	44
4.7.2.	Palladium als innerer Standard	45
4.7.3.	Herstellung von Eichreihen für Kupfer, Ko- balt und Nickel	48
4.7.4.	Photometrische Auswertung der Eichphotoplat- ten und Aufstellung der Haupteichkurven	50

4.7.5.	Kontrolle der Haupteichkurven und Einfluß der Matrix auf die Intensität	57
	a) Kontrolle der Haupteichkurven	
	b) Einfluß von Zirkon in der Matrix auf Kupfer, Kobalt und Nickel, untersucht an der Standardprobe 70 RL 2	57
4.8.	Photometrisches Auswertungsverfahren der Photoplatte und ihr Einfluss auf die Elementkonzentration	58
4.8.1.	Messung der Analysenlinien am Photometer G II JENA	58
4.8.2.	Aufstellung der Schwärzungskurven von Photoplatten bei den Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å	59
4.8.3.	Zur Gradation der Intensitätsnormalen und deren Anwendung bei der halbquantitativen Spektralanalyse	61
4.8.4.	Die Berechnung der Elementkonzentration	64
5.	STATISTISCHE BETRACHTUNG DER GEOCHEMISCHEN ANALYSEN	67
5.1.	Erstellung von Häufigkeitsverteilungen	67
5.2.	Aufstellung von Summenhäufigkeiten	68
5.3.	Berechnung linearer Korrelationskoeffizienten	69
5.4.	Darstellung der Ergebnisse	71
5.4.1.	Kupfer, Kobalt und Nickel in den Schwermineralkonzentraten	71
6.	DISKUSSION UND DEUTUNG DER ERGEBNISSE	78
6.1.	Spektrochemische Schwermineralanalyse	79
6.2.	Geochemische Deutung	89
	Kupfer	90
	Kobalt	91
	Nickel	91
7.	ZUSAMMENFASSUNG	98
8.	LITERATURVERZEICHNIS	102
9.	ANLAGEN	

EINLEITUNG:

Die Wolfram- und Molybdänvorkommen in Südnorwegen sind seit Ausgang des 19. Jahrhunderts bekannt und stellen immer wieder das Ziel internationaler, wirtschaftlicher Interessen dar. Eine erste ausführliche Darstellung der lagerstättenkundlichen Verhältnisse in Örsdalen (SW-Norwegen) wurde von HEIER (1955) gegeben.

In den klassischen lagerstättenkundlichen Lehrbüchern, wie auch häufig in der Literatur, werden alle diese Vorkommen in Südnorwegen als im Verband mit granitischen Intrusionen entstandene, pneumatolytisch bis katathermale, teils gangartige, teils imprägnationsartige Bildungen gedeutet. (s. BATEMANN 1959, JANKOVIČ 1967, PETRASCHECK 1961, PHILIPSBORN 1967, SCHNEIDERHÖHN 1962)

Zu Beginn der sechziger Jahre hat MAUCHER (1965) ein Konzept über die Schicht- und Zeitgebundenheit der Scheelitvorkommen in den Alpen entwickelt.

In den hierauf aufbauenden Arbeiten von HÖLL & MAUCHER (1967), MAUCHER & HÖLL (1968) wird die Genese der zahlreichen paläozoischen Scheelit-Antimonit-Zinnober-Vorkommen als Sb-W-Hg-Formation in Beziehung mit einem submarinen Vulkanismus gesehen.

In den Jahren 1968-1973 hat die Abteilung für Lagerstättenkunde und Prospektionsgeologie der Universität Kopenhagen ein Forschungsprojekt in Südnorwegen unter Leitung von Prof. H. URBAN durchgeführt, das eine Analyse von Schwermineralkonzentraten zum Ziel hatte.

Ausgehend von diesen Ergebnissen schlossen sich detaillierte, geologische und geophysikalische Felduntersuchungen an.

Die Deutung der Untersuchungsergebnisse führte zu einer neuen genetischen Beurteilung der Wolfram-Molybdän-Vererzung in Süd-SW-Norwegen.

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes wurden etwa 1800 Sedi-
mentproben aus Flüssen und Bächen entnommen und zu Schwer-
mineralkonzentraten angereichert. An dem Projekt nahmen unter
anderen folgende Geologiestudenten teil: P.NYEGAARD, J.L.
PEDERSEN und H.STENDAL (Universität Kopenhagen) und H.FISCHER
und F.HOPFENGÄRTNER (Universität München). Das Projekt wurde
durch FOLLDALVERK A/S Oslo finanziell unterstützt.

Die vorliegende Arbeit soll Aufschluß über die geochemische
Verteilung der Elemente Cu, Co und Ni in mehr als 210 Wasch-
proben aus dem SW-lichen Teil des Projektgebietes Sirdalen
(siehe Abb.1) geben. Diese Arbeit befaßt sich hauptsächlich
mit halbquantitativen, spektralanalytischen Untersuchungen
an Schwermineralkonzentraten und mit der Relevanz der durch-
geführten Methode in der Geochemie.

1. GEOGRAPHISCHE UND MORPHOLOGISCHE GEGEBENHEITEN:

Das Arbeitsgebiet liegt in Südwestnorwegen in Rogaland (Abb.1). Es wird in großen Zügen durch folgende Gewässer und Ortsnamen begrenzt: Rusdalen im Westen, durch den Netlandvatn im Süden, durch Risnes im Nordosten und durch Liland im Norden. Die geographische Lage wird durch die Greenwich-Koordinaten $6^{\circ}28'00''$ E - $6^{\circ}58'00''$ E und $58^{\circ}23'00''$ N - $58^{\circ}45'00''$ N beschrieben.

Als Kartenmaterial standen folgende, topographische Karten von Norwegen (Maßstab 1:50 000, Serie M 711) zur Verfügung:

FLEKKEFJORD Blatt 1311 I

SOKNDAL Blatt 1311 IV

TONSTAD Blatt 1312 II

ÖRSDALSVATN Blatt 1312 III

Das Relief des Arbeitsgebietes wird durch den N-S-verlaufenden See Sirdalvatn und weitere NE-SW-streichende Täler geprägt. Morphologisch ist das stark zerstückelte Gebiet aus markanten Tälern und Höhenzügen unterschiedlicher Niveaus mit ansteigender Höhe von S nach N aufgebaut. Die maximale Höhe der Erhebungen im Süden beträgt etwa 300-500 m über NN; im Norden steigt sie mit steilen Felswänden auf etwa 500-850 m über NN an. Die Morphologie zeigt eine typische, glaziale Landschaft, welche besonders im NE-Bereich des Arbeitsgebietes durch sehr viele unterschiedlich große U-Täler gekennzeichnet ist. Die quartären Ablagerungen sind geringmächtig und finden sich ausschließlich in Talauen. Die Verwitterung reicht tief in das Gestein hinab, sodaß es manchmal schwierig ist, ein frisches Handstück zu erhalten.

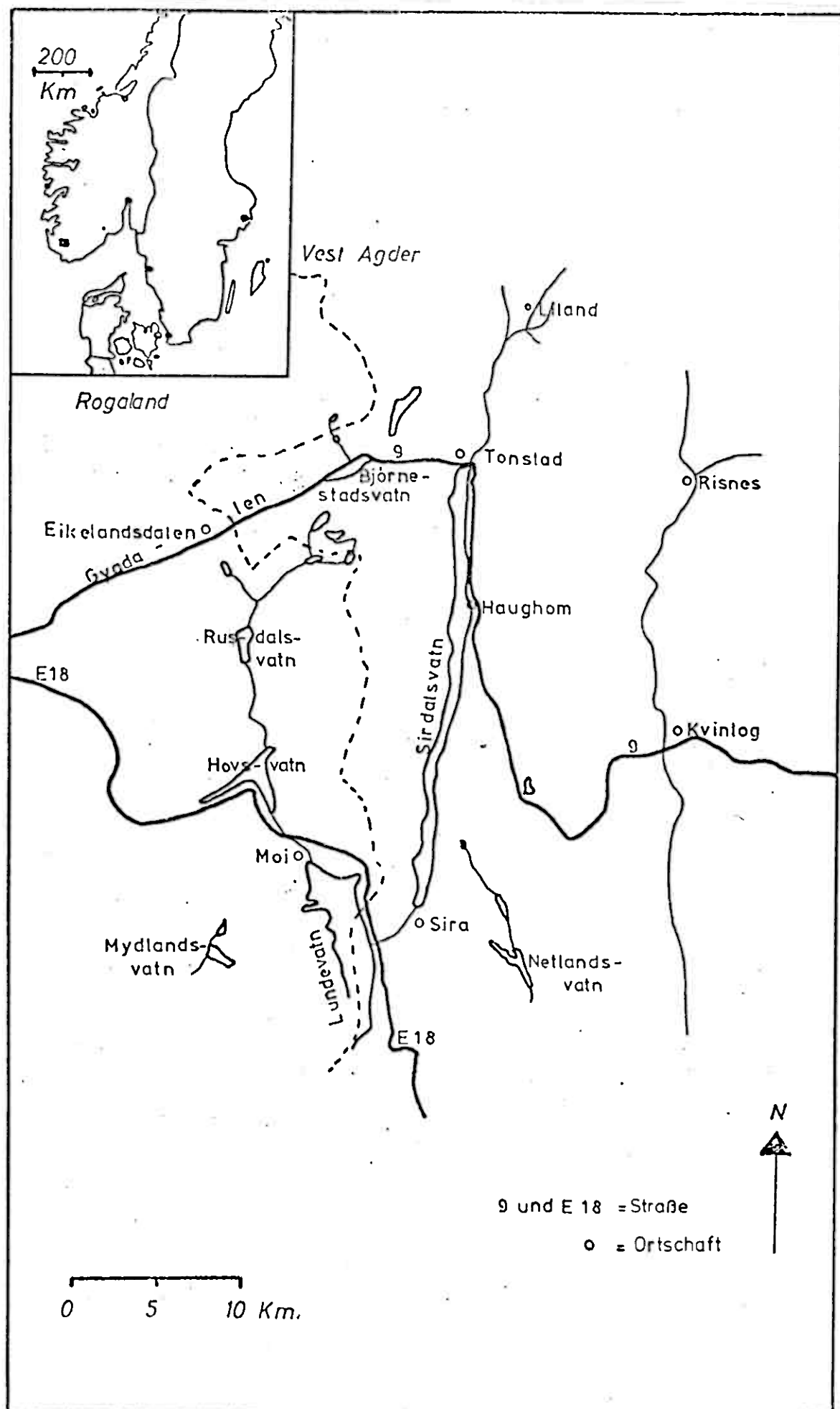


Abb. 1 :Die geographische Lage des Arbeitsgebietes nach STENDAL(1975)

Der Pflanzenbewuchs variiert mit der Höhe und reicht von Laubbäumen bis zu Nadelbäumen.

2. GEOLOGISCHER RAHMEN:

Das Arbeitsgebiet liegt innerhalb des SW-norwegischen, präkambrischen Grundgebirges, das durch den großen Egersund-Anorthositkomplex im Süden begrenzt wird. (Abb.2)

Regionalgeologisch ist das Gebiet durch BARTH & DONS(1960) und BARTH & REITAN(1963) ausführlich beschrieben worden. MICHOT(1957) behandelte den Anorthositkomplex in dieser Gegend intensiv, während HEIER(1956) das Örsdalgebiet bearbeitete. Im Jahre 1965 beschrieb TOBI den westlichen Teil des Gebietes. FALKUM(1966, 1972) hat eine Reihe von Abhandlungen über die unmittelbar im Osten und Südosten des Untersuchungsgebietes gelegenen Gebiete veröffentlicht; außerdem sind zahlreiche Diplomarbeiten und Dissertationen, unter der Leitung von Prof. H.URBAN, seinerzeit Kopenhagen, so z.B. B. HOPFENGÄRTNER(1972 und 1975), PEDERSEN(1975) und NYEGAARD(1976) über die unmittelbare Umgebung geschrieben worden. Schließlich beschrieb STENDAL(1975) sehr detailliert das Gebiet im Rahmen einer Diplomarbeit den Schwermineralinhalt in Flußsedimentproben und ihr geochemisches Verhalten. Ein Teil dieser Flußsandproben bildet das eigentliche Objekt der vorliegenden Arbeit. Der zur präkambrischen Telemarks-Serie gehörende, östliche Teil des Untersuchungsgebietes besteht aus granitischen Migmatiten, während der westliche Teil von präkambrischen, charnokitischen Migmatiten eingenommen wird (TOBI 1965).

Unmittelbar nordwestlich des Untersuchungsgebietes liegt Örsdalen (siehe Abb.2) mit seiner Wolfram-Mineralisierung,

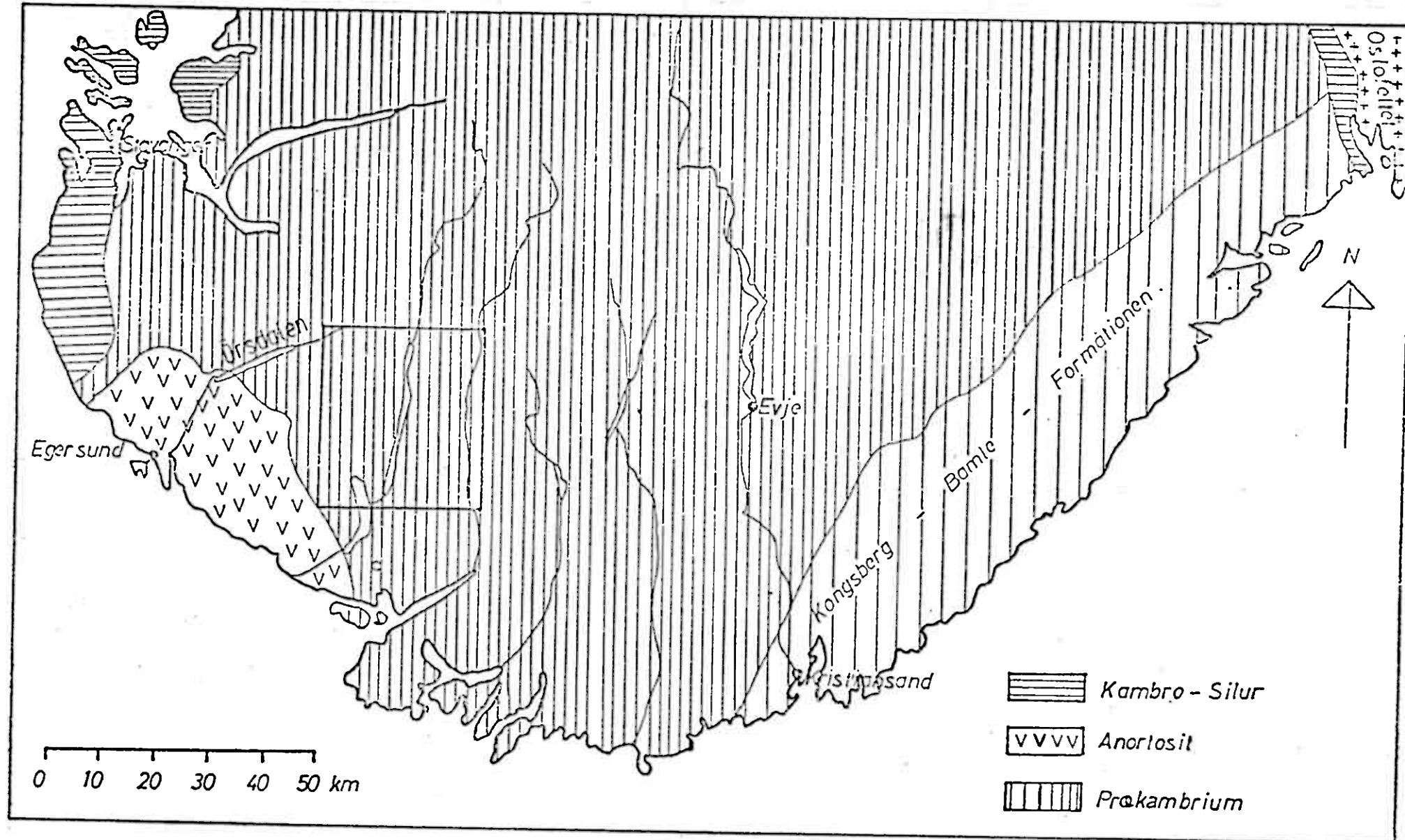


Abb. 2 : Die geologischen Einheiten Südnorwegen nach URBAN (1974)

bestehend aus Wolframit und Scheelit (HEIER 1955, URBAN 1971). Auf anormal erhöhte Wolframgehalte in diesem Gebiet weist URBAN (1974) hin; hier sollen die Lokalitäten Sira im Süden und Anedal im Norden erwähnt werden.

Im Untersuchungsgebiet lassen sich zahlreiche Molybdänglanz-mineralisierungen beobachten. Auf ihre Genese wurde von URBAN (1974) ausführlich eingegangen. Alle diese Wolfram- und Molybdänmineralisierungen sind an ein und die selbe graue Gneis-Serie gebunden.

Zuletzt soll noch das Ilmenitvorkommen in noritischen Gesteinen bei Tellnes (siehe Abb.2) erwähnt werden.

Radiometrische Altersdatierungen (VERSTEEVE 1970) anhand der Rb/Sr-Methode ergeben für die Gesteine des Rogalandes folgende Bildungsalter: Charnokite im nördlichen Teil des Untersuchungsgebietes $1,340 \pm 100$ Mio.Jahre, im südlichen Teil $1,530 \pm 100$ Mio.Jahre. In Übereinstimmung hiermit gibt URBAN (1971) das Alter des charnokitisch-granulitischen Präkambriums in Rogaland mit $1,478 \pm 100$ Mio.Jahren an. Der Metamorphosegrad der Gesteine wird von MICHOT (1957) und URBAN (1974) als katazonal bezeichnet.

Die heute polymetamorph überprägt auftretenden, quarzitischen Gneise, Quarz-Feldspat-Granulite und Gneise, wechsel-lagernd mit Amphiboliten und Hornblende-Biotit-Gneisen, sind auf ursprünglich arkosische, tonige und konglomeratische Sedimente mit dazwischengeschalteten, basischen bis intermediären Effusiva im Rahmen einer präkambrischen Geosynklinaleentwicklung zurückzuführen (URBAN, 1974). TOBI (1965) beschreibt das Gebiet nördlich von Sira als Übergang einer speziellen Granulitfazies (im Westen) zur Almandin-Amphibolitfazies (im Osten).

STENDAL & URBAN (1977) ergänzten die Aussagen von TOBI(1965) hinsichtlich der metamorphen Fazies und ihrer Grenzen im Untersuchungsgebiet durch die Verteilung von Hypersthen und Hornblende in den Waschproben (Abb. 3).

3. PETROGRAPHIE DER GESTEINE:

Eine petrographische Bezeichnung der Gesteine des Untersuchungsgebietes wird von STENDAL(1975) gegeben.

Die Beschreibung der Gesteine im Untersuchungsgebiet durch STENDAL(1975) geht von feldmäßigen und mikroskopischen Beobachtungen aus. Ferner erfolgte eine röntgenographische Bestimmung der Schwerminerale durch Pulveraufnahmen.

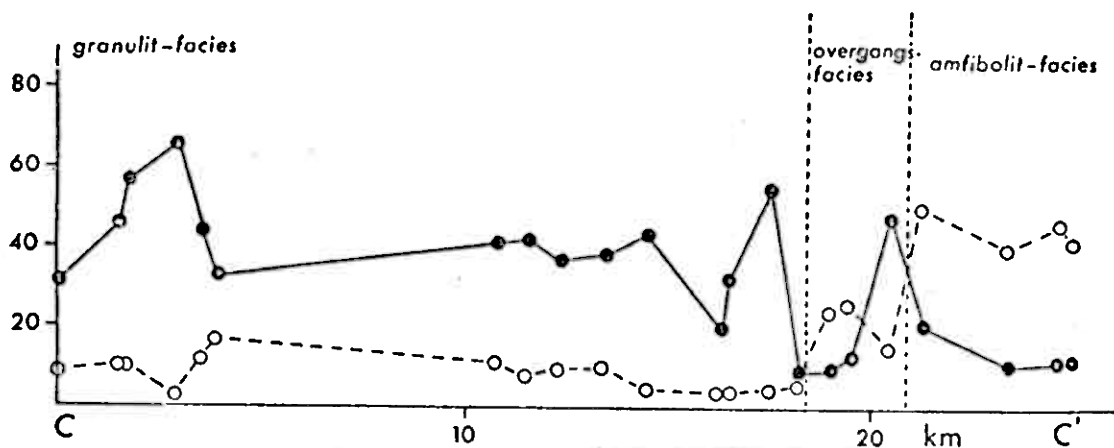
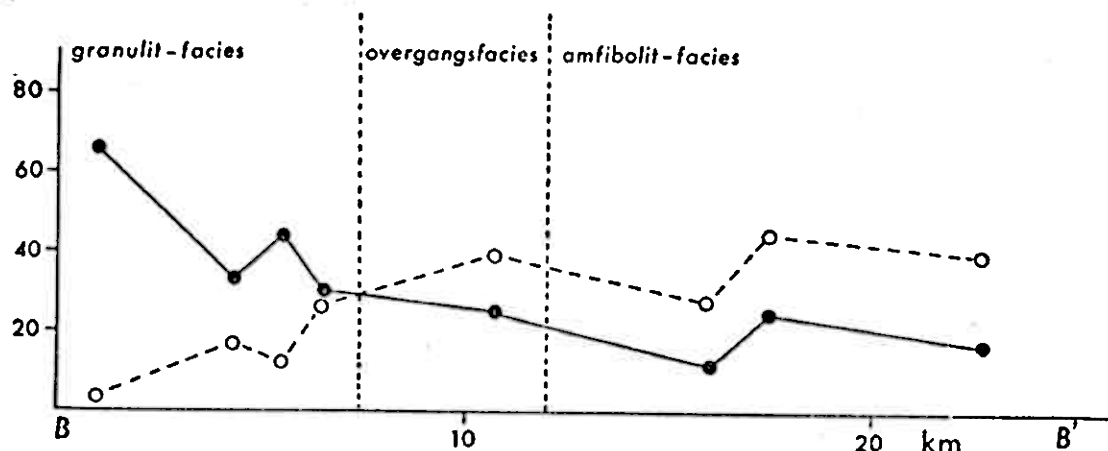
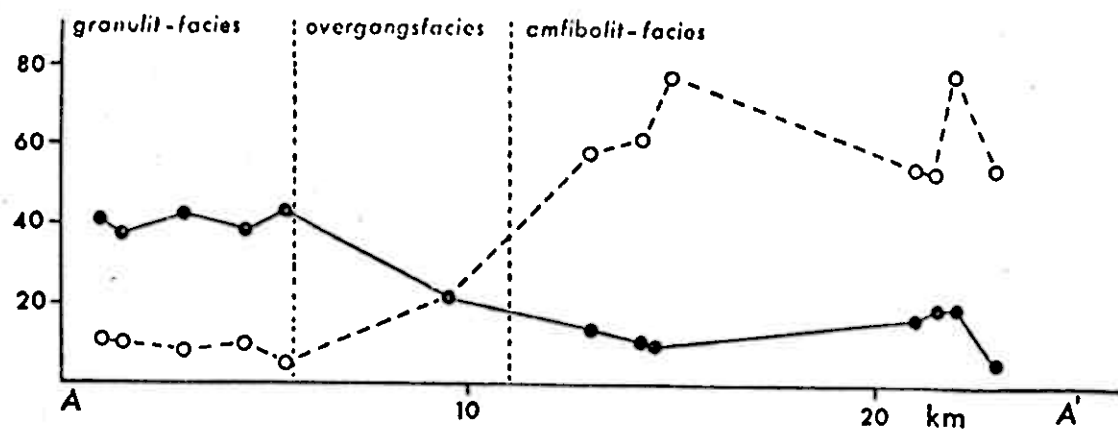
Bei der Wahl der Gesteinseinteilung stützt sich STENDAL(1975) auf die Arbeiten von TOBI(1965) und URBAN(1974), die grundsätzlich mit seiner Auffassung übereinstimmen. Die Gesteinseinheiten werden wie folgt unterteilt:

3.1. GRAUER GNEIS

Dies ist das meist verbreitete Gestein im Arbeitsgebiet. Makroskopisch ist es gekennzeichnet durch sein graues bis graubräunliches oder graugrünlisches Aussehen mit lagen-, schlieren-, und bänderförmigem Gefüge.

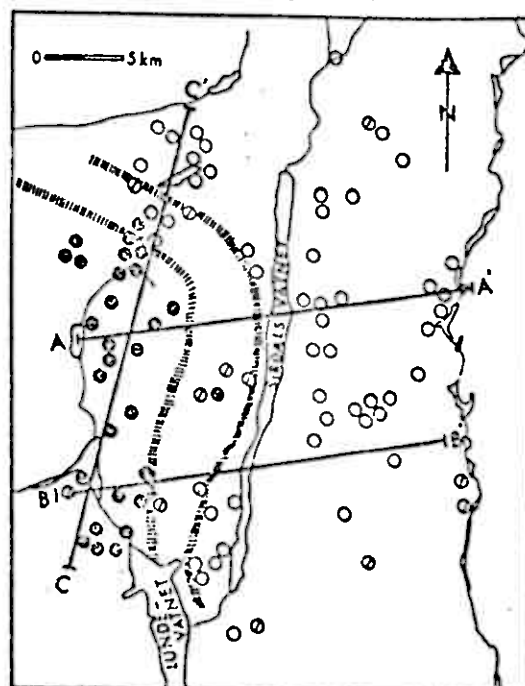
Es treten Foliationen im mm- bis cm-Bereich auf. Die Bänderungen bestehen abwechselnd aus bis auf 1m dicken, hellen oder dunklen Lagen. Unter Foliation soll nach HOBBS et al. (1976) "eine laminierte Struktur, resultierend aus der Absonderung und Anreicherung von verschiedenen Mineralien in den Schichtverbänden parallel zur Schieferung" verstanden werden.

Folgende Minerale treten in "Grauem Gneis" auf: Quarz,



○---○ HORNBLLENDE
●---● HYPERSTEN

Abb. 3 : Hypersten og Hornblende-Verteilung der unmagnetischen Fraktion der Schwermineralkonzentrate in Bezug auf Metamorphose im Untersuchungsgebiet, dargestellt durch drei Profile nach STENDAL & URBAN (1977)



● HYPERSTENDOMINERENDE
○ Blandet hypersten og hornblende
○ HORNBLLENDEDOMINERENDE
--- FACIES GRÆNSER
— PROFILLINIER

Plagioklas, Kalifeldspat, Hypersthen, Diopsid, Hornblende, Biotit, Granat. Als Akzessorien findet man Apatit, Herzynit, Mangan-Epidot, opake Minerale, Titanit und Zirkon. Als sekundär gebildete Minerale werden Epidot, Chlorit, Saussurit und Serizit angeführt. Der Anorthitgehalt der Plagioklase beträgt etwa 30%. Die hellen Lagen im Gestein bestehen aus Quarz und Feldspäten. Die mafischen Minerale sind überwiegend Biotit und Hornblende oder Diopsid, wobei die Hornblenden im westlichen Teil des Untersuchungsgebietes braun und im östlichen Teil grün sind. Schließlich ist noch Hypersthen (in Charnokiten beschrieben von HEIER 1956, MICHOT 1957, TOBI 1965, URBAN 1971, 1974 und STENDAL & URBAN 1977) ein wichtiges Mineral, nennenswert für die Gesteinsbezeichnung. Örtlich weisen die "Grauen Gneise" einen Granatgehalt bis zu 5% auf.

3.2. QUARZ-FELDSPAT-GRANULIT (QUARZ-FELDSPAT-GNEIS)

Dieses Gestein ist im gesamten Gebiet anzutreffen und ähnelt in der Zusammensetzung den hellen Lagen des "Grauen Gneis". Das fein- bis mittelkörnige Gestein variiert in der Eigenfarbe von hellgrau bis schwach rötlich. Seine Hauptmineralkomponenten sind Quarz und Feldspäte.

Die Quarzaggregate sind an mehreren Stellen im westlichen Teil des Untersuchungsgebietes diskenförmig ausgebildet und parallel zur Schieferungsebene des Gesteins eingeregelt.

Diese Quarze können von wenigen mm bis zu mehreren cm lang und maximal 5 mm dick werden.

WINKLER(1967) bezeichnet solche Gesteine als "granitähnliche Granulite, die durch ausgeplättete Quarze charakterisiert sind." Aufgrund des sehr hohen Quarzanteils wird das Gestein auch quarzitischer Gneis genannt. Diese Gneise bestehen aus folgenden, opaken Mineralen: Magnetit, Titanomagnetit, Ilmenit,

Hämatit, Rutil, Titanit, Leukoxen, Spinell, Limonit, Pyrit, Kupferkies, Magnetkies, Pentlandit, Bravosit, Machinawit-Vallerit, Molybdänglanz, Zinkblende und Bleiglanz. Die Magnetite sind in fast allen Proben durch idiomorphe bis hypidiomorphe, dodekaedrische oder oktaedrische Kristallausbildung gekennzeichnet.

Es wurden sehr viele Titanomagnetit-Mischkristalle beobachtet.

Ilmenit ist in allen Proben repräsentiert; die Körner sind idiomorph bis xenomorph ausgebildet. Oft ist der Ilmenit in verschiedene Mineralphasen entmischt. Das hauptsächliche Entmischungsprodukt ist Rutil (90%). Neben diesem treten Hämatit, Titanit und Leukoxen (10%) auf.

Bei den Sulfidmineralen ist der Pyrit am weitesten verbreitet. Oft sind die würfelig ausgebildeten Pyritkristalle in Limonit umgewandelt. Gelegentlich ist Pyrit als Einschluß in Silikatmineralen anzutreffen.

Kupferkies läßt sich sowohl in Pyrit als auch als Zwickelfüllung einzelner Mineralkörner beobachten. Magnetkies ist recht selten und bildet mit Pyrit typische Verwachsungen. Pentlanditflammen wurden im Magnetkies gefunden. Mackinawit-Vallerit tritt sowohl in Pyrit, als auch in Kupferkies auf.

Vereinzelte lassen sich Zinkblende, Bleiglanz und Bravosit als Einschlüsse in Pyrit beobachten.

Molybdänglanz wurde in wenigen Proben gefunden; im reflektierten Licht zeigt er graue bis violette Farbtöne, ist anisotrop und weist ein maximales Reflexionsvermögen von 40% in Luft auf.

3.3. AUGENGNEIS

Das hellgrau bis schwach rötliche oder auch grünliche Gestein enthält 1 - 5 cm große Kalifeldspatblasten in einer fein- bis mittelkörnigen Grundmasse und ähnelt stark dem Quarz-Feldspat-Gneis.

Die Biotite im Gestein bilden oft mehrere mm mächtige Lagen aus. Im Gelände läßt sich oftmals ein kontinuierlicher Übergang von Augengneis zu Quarz-Feldspat-Gneis beobachten.

Als opake Mineralien wurden Ilmenit-Hämatit-Mischkristalle Magnetit und Pyrit gefunden (PEDERSEN, 1975).

3.4. GRANAT-GRAPHIT-HORIZONT oder GRANATHORIZONT

Dieser Gesteinshorizont durchläuft sowohl den Osten als auch den Westen des Sirdalvatns. Er läßt sich im Gelände durch seine etwa 50 m breiten Bänder und die leicht erkennbare, rostbraune Foliation über eine große Strecke verfolgen.

Typisch für das Gestein ist, daß es Graphit und z.T. ausgeplättete Granate führt.

Nach Beobachtungen und Beschreibungen von TOBI (1965), HOPFENGÄRTNER(1972), URBAN(1971, 1974) und STENDAL(1975) weist das Gestein die folgenden Minerale auf:

Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Biotit, Cordierit, Granat, Sillimanit, Graphit, weitere opake Minerale, Akzessorien wie Monazit, Herzynit und Zirkon, sowie die sekundär gebildeten Minerale Chlorit, Saussurit und Serizit.

Mikroskopisch zeigt das stark verwitterte Gestein eine intensive Umwandlung der Plagioklase zu Saussurit und der Kalifeldspäte zu Serizit. Biotit wird zu Chlorit (STENDAL, 1975) umgebildet.

Die beobachteten, opaken Minerale sind Magnetit, Titanomag-

netit, Ilmenit, Hämatit, Rutil, Titanit, Leukoxen, Spinell, Limonit, Pyrit, Kupferkies, Cubanit, Covellin, Magnetkies, Pentlandit, Mackinawit-Vallerit, Zinkblende, Arsenkies, Molybdänglanz und Graphit.

Generell ist der Verwitterungsprozeß der opaken Minerale im Granathorizont wesentlich weiter fortgeschritten als in den Gneisen. Ein Beispiel hierfür ist die Umwandlung von Ilmenit zu Rutil, Hämatit und Leukoxen, von Pyrit zu Limonit. Magnetkies zeigt Umbildungsstrukturen ("Zwischenprodukt" nach RAMDOHR, 1969).

Ferner läßt sich feststellen, daß in Granathorizont ein größerer Mengenanteil an Sulfiden und ein geringerer Mengenanteil an Oxiden vorhanden ist als in den Gneisen. Cubanit bildet in Verbindung mit Kupferkies das typische Mischkristallmuster; dies gilt speziell für Proben, die westlich vom Sirdalsvatn entnommen wurden. Idiomorphe Arsenkieskörner wurden, in einer Probe entnommen, bei Rusdal beobachtet. Als Charakteristikum für das Gestein ist das Auftreten von Mineralen wie Covellin und Graphit anzusehen.

3.5. AMPHIBOLITE

Diese dunkel-schwarze Gesteine sind in Bändern von 0,5 - 50 m Mächtigkeit den Gneisen zwischengeschaltet. Meistens lassen sich die Amphibolitbänder über eine längere Distanz (100 - 1000 m) verfolgen.

STENDAL (1975) unterteilt die Amphibolite in zwei Gesteinseinheiten:

a) Metasedimentärer Amphibolit

Das Gestein ist deutlich geschichtet und weist cm-mächtige, helle und dunkle Bänderungen auf.

Es treten auf:

Als Hauptminerale Quarz, Plagioklas, Kalifeldspat, Hypersthen, Diopsid, Hornblende und Biotit, als Akzessorien Apatit, Granat, opake Minerale, Rutil, Titanit, Zirkon, als sekundär gebildete Minerale Epidot, Chlorit, Saussurit und Serizit. Die dominierenden Minerale sind grün bis grünbraune Hornblende, Diopsid, Biotit und Plagioklas (ca. 31% An-Gehalt).

b) "Metabasischer Amphibolit"

Das Gestein ist dunkel-schwarz und hat einen großen Anteil an Pyroxenen und brauner Hornblende. Es führt die gleichen Minerale wie der metasedimentäre Amphibolit, nur in geänderten Mengenverhältnissen. Der Anorthitgehalt wird mit ca. 38% (STENDAL, 1975) angegeben. Folgende opake Mineralphasen sind im basischen Amphibolit vertreten: Magnetit, Titanomagnetit, Ilmenit, Hämatit, Rutil, Titanit, Leukoxen, Spinell, Limonit, Pyrit, Kupferkies, Cubanit, Magnetkies, Pentlandit, Mackinawit-Valleriit, Molybdänglanz, Zinkblende und Scheelit.

Nach mikroskopischer Beurteilung von STENDAL (1975) führen diese amphibolitischen Gesteine aus basischen Eruptiva mit wenigen Ausnahmen überwiegend hohe Fe-Ti-Oxide, wobei die Sulfidmineralisierung hier stark in den Hintergrund tritt. Dies gilt auch für die metasedimentären Amphibolite, nur ist hier der sulfidische Mineralanteil höher als bei den metabasischen Amphiboliten. Scheelit tritt in beiden Typen in idiomorphen bis hypidiomorphen Körnern auf. STENDAL (1975) beobachtete eine Reihe von Umbildungen der Silikate an opaken Mineralen und umgekehrt.

3.6. PEGMATITE und QUARZADERN

Die Pegmatitadern, welche die anderen Gesteine diskordant durchschlagen, sind fast im gesamten Gebiet verbreitet.

Sie führen hauptsächlich Quarz und Kalifeldspat, selten auch Plagioklas, Hornblende, Biotit und Magnetit.

Als Beispiel soll der kleine Pegmatitgang östlich von Rusdal mit 5 - 10 cm Breite erwähnt werden (STENDAL, 1975)-

Die Quarzadern verlaufen überall parallel zur Foliation der Gneise mit maximal 0,5 m Mächtigkeit und unterschiedlicher Länge.

Zwei Typen von Quarzadern sind zu unterscheiden:

- a) fast reine Quarze in Quarz-Feldspat-Gneisen, auch Milchquarz genannt
- b) Grauer Quarz: er gewinnt an Bedeutung, weil er oft Molybdänglanz führt.

3.7.ÜBERSICHT ÜBER DIE IM UNTERSUCHUNGSGEBIET MEIST VERTRETENEN MINERALIEN UND IHRE CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG

1 - Almandin	$\text{Fe}^{+2}_3\text{Al}_2\text{SiO}_4$
2 - Apatit	$\text{Ca}_5[(\text{OH}, \text{Cl}, \text{F})/(\text{PO}_4)_3]$
3 - Arsenkies	FeAsS
4 - Biotit	$\text{K}(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2})_3(\text{OH})_2[(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})\text{Si}_3\text{O}_{10}]$
5 - Bleiglanz	PbS
6 - Bravoit	$(\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co})\text{S}_2$
7 - Chlorit	$(\text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Al})_3[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$
8 - Cordierit	$\text{Mg}_2\text{Al}_3[\text{AlSi}_5\text{O}_{18}]$
9 - Covellin	CuS
10- Cubanit	CuFe_2S_3
11- Diopsid	$\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$
12- Epidot	$\text{Ca}_2(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})\text{Al}_2[\text{O}/\text{OH}/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$
13- Mn-Epidot	$\text{CaMn}(\text{Al}, \text{Fe}^{+3})\text{Al}_2[\text{O}/\text{OH}/\text{SiO}_4/\text{Si}_2\text{O}_7]$
14- Graphit	C
15- Hämatit	Fe_2O_3
16- Herzynit	FeAl_2O_4
17- Hornblende	$(\text{Na}, \text{K})\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}^{+2}, \text{Al}, \text{Fe}^{+3}, [(\text{OH})_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{22}]$
18- Hypersthen	$(\text{Mg}, \text{Fe})[\text{Si}_2\text{O}_6]$
19- Ilmenit	FeTiO_3
20- Kalifeldspat	$(\text{K}, \text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$
21- Kupferkies	CuFeS_2
22- Leukoxen	Umwandlungsprodukt von FeTiO_3 hauptsächlich aus Rutil, Anatas und Titanit
23- Limonit	FeOOH
24- Mackinawit	$(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S}$
25- Magnetit	Fe_3O_4
26- Magnetkies	FeS
27- Molybdänglanz	MoS_2

28- Monazit	$\text{Ce} [\text{Po}_4] \pm \text{Th}$
29- Pentlandit	$(\text{Fe}, \text{Ni})_9 \text{S}_8$
30- Plagioklas	$(\text{Na}, \text{Ca}) [\text{AlSi}_3 \text{O}_8]$
31- Powellit	$\text{Ca}(\text{MoO}_4)$
32- Pyrop	$\text{Mg}_3 \text{Al}_2 [\text{SiO}_4]_3$
33- Quarz	SiO_2
34- Rutil	TiO_2
35- Saussurit	Umwandlungsprodukt von An-reichem Plagioklas bestehend aus Zoisit und Skapolith
36- Scheelit	$\text{Ca}(\text{WO}_4)$
37- Serizit	$\text{KAl}_2(\text{OH})_2 [(\text{Si}_3 \text{AlO}_{10})]$
38- Sillimanit	$\text{Al}^{[6]} \text{Al}^{[4]} [\text{O}/\text{SiO}_4]$
39- Spinell	$\text{MgAl}_2 \text{O}_4 \pm \text{Fe}$
40- Titanit	$\text{CaTi} [\text{O}/\text{SiO}_4]$
41- Titanomagnetit	FeTiO_3
42- Valleriit	$(\text{Cu}_3 \text{Fe}_4 \text{S}_7) \pm \text{Mg}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2, \text{Fe}(\text{OH})_2$
43- Zinkblende	ZnS
44- Zirkon	ZrSiO_4

4. METHODIK

4.1. PROBENAHME

Von 1971 - 1973 war das Untersuchungsgebiet Ziel einer geochemischen Prospektion. Die Feldarbeiten wurden im wesentlichen von Studierenden der Universität Kopenhagen durchgeführt. Es wurden 1800 Waschproben gesammelt. 1975 untersuchte STENDAL im Rahmen einer Diplomarbeit 607 Waschproben, um die W-Anomalie in dem Gebiet zu erfassen und zu lokalisieren. Bei der Probenahme wurden jeweils ca. 10 l Sediment aus Sand und Kies von Flüssen und Bächen gesammelt und gesichtet. Die Fraktion über 1 mm Maschenweite wurde zunächst mittels eines Siebes abgetrennt, mit der UV-Lampe und dem Geigerzähler untersucht und verworfen; die Fraktion unter 1 mm Korngröße wurde in der Waschpfanne aufkonzentriert. Das aufkonzentrierte Probenmaterial wurde in der Waschpfanne 8-10 mal gewaschen; die leichten und schweren Minerale wurden dadurch getrennt. Die Schwermineralkonzentrate wurden makroskopisch mit Lupe, Handmagneten, UV-Lampe und Geigerzähler untersucht.

Die Probenahme wurde vorzugsweise in kleinen Flüssen und Bächen vorgenommen. Das angehäuften Sediment wurde dabei an großen Steinblöcken im Bachgrund, an kleinen Wasserfällen oder am Prallhang des Flusses genommen. Die Korngröße und das Kornmaterial sowie die Menge der Ausbeute ist sehr unterschiedlich und hängt von der Gesteinsart, vom Gefälle, von der Wassermenge und dem eingengten Querschnitt der Flüsse ab. Die Dichte der Probenahme beträgt ca. 1 Probe/km².

Die Probenahmepunkte wurden auf eine Karte (1:50 000) eingetragen. Der weitere Untersuchungsgang ist Abb.4 zu entnehmen. Bei der Abtrennung mit dem Handmagneten stellte sich heraus, daß der magnetische Anteil in der Probe ca. 70-85% des Kon-

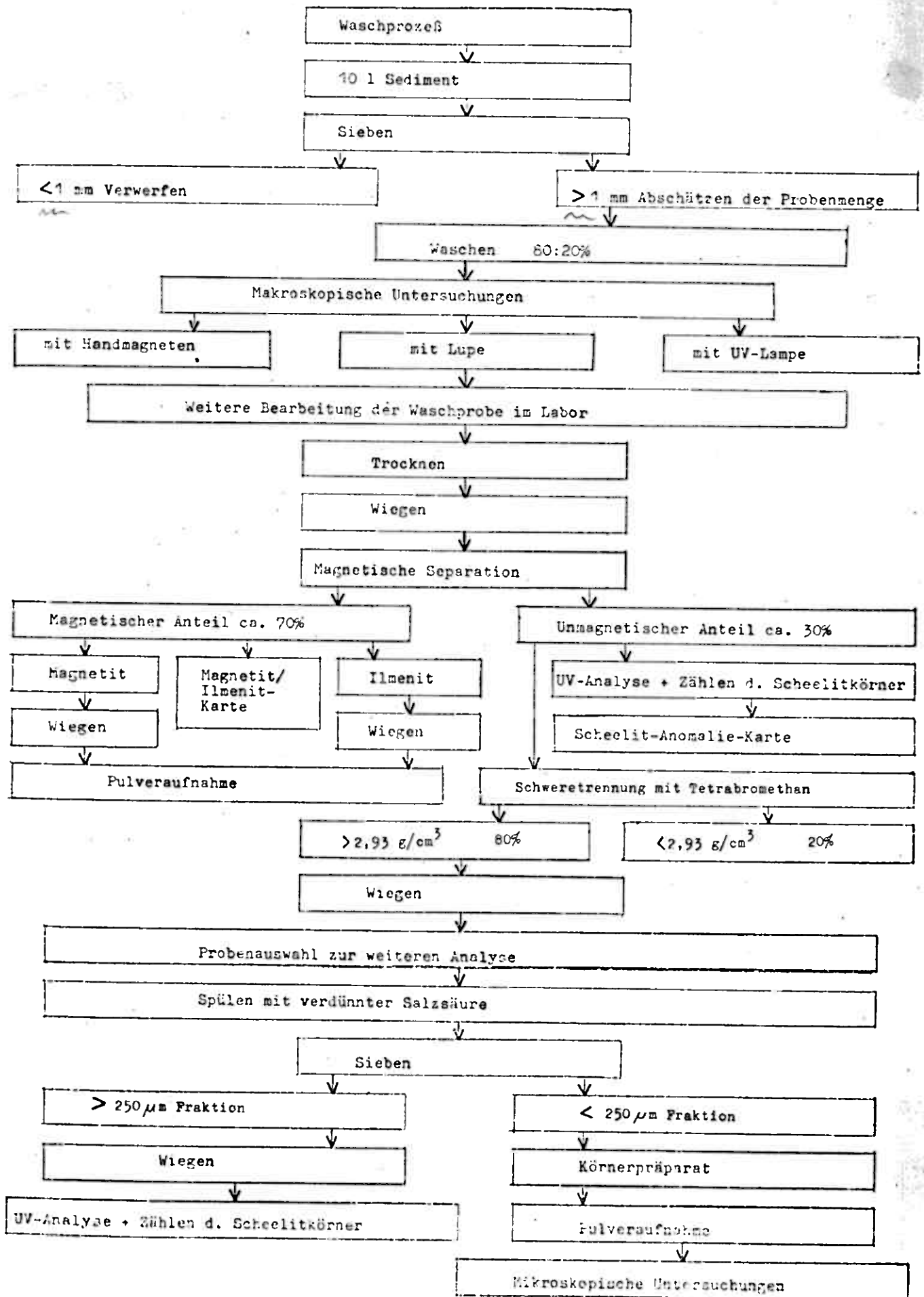


Abb. 4 : Schematische Darstellung der Probenahme und ihre Behandlung nach STENVAL (1975).

zentrats ausmacht.

Der nichtmagnetische Anteil wurde mit der UV-Lampe auf Scheelit (kräftigblau fluoreszierend) und Powellit (gelb fluoreszierend) untersucht.

Durch eine Schweretrennung (Tetrabromethan) der Schwertsandkonzentrate ergab sich durchschnittlich ein Verhältnis 80:20, das heißt 80% schwere und 20% leichte Minerale. Die schwere Fraktion ($>2,93 \text{ g/cm}^3$) wurde mit kurz verdünnter Salzsäure zur Reinigung behandelt und für weitere Analysen, nämlich Pulveraufnahme, Körnerpräparate und mikroskopische Beurteilungen vorbereitet. Für diese Arbeit wurden 210 Proben der 607 Waschproben von STENDAL ausgewählt, um sie geochemisch auf Cu, Co und Ni zu untersuchen.

4.1.1. MECHANISCHE AUFBEREITUNG

Grundsätzlich beeinflusst bei allen spektralanalytischen Verfahren die Zusammensetzung der Proben die Aussagekraft des Resultates.

Man bestimmt zum Beispiel die einzelnen Elemente an nur 8 mg Untersuchungsmaterial mit einem durchschnittlichen Gehalt von ca. 10^{-2} Gew.%. Deshalb ist es notwendig, möglichst homogene Proben für ein interpretationsfähiges Ergebnis herzustellen. Zuerst wurde ein großer Teil der Proben durch Kegelvierteln beziehungsweise -halbieren auf ca. 10 g Substanz heruntergeteilt. Das etwa 10 g inhomogen zusammengesetzte Probenmaterial wurde mit einer Mikro-Schnellmühle mit Hartmetall-Wolframkarbid-Mahlgarnituren bis $<30 \mu\text{m}$ Korngröße aufgemahlen. (Firma RETSCH, Typ MS)

Die Mahldauer der Proben war wegen der unterschiedlichen Härte des Probenmaterials sehr unterschiedlich.

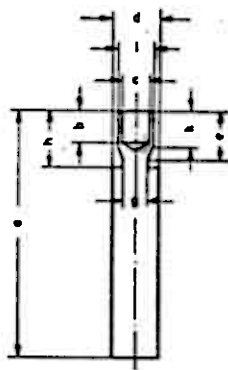
Folgende Beobachtungen wurden beim Mahlvorgang gemacht:

- a) Die Proben Nr. 61,63,81,91,101,104,105,112,121,123,144,152, 196,198,200,312,413,447 und 448 mußten ca. 1 Std, gemahlen werden. In ihnen konnte ein hoher Granatanteil festgestellt werden.
- b) Die Proben Nr. 68,124,149,153,435,438,441,442 wurden 15` gemahlen. Hier lag ein hoher Hämatitanteil vor.
- c) Letztlich wurden die Proben Nr. 80,91,105,112,135,196,198, 200,237,341,373 und 413 ca. 20`gemahlen. Diese Proben waren überdurchschnittlich reich an Schwermineralen.

Das Mahlgut wurde bei 110°C 12 Stunden getrocknet und anschließend mit einem MIXER (SPEX 8000) 20 Minuten gemischt. Die Proben wurden 2 Stunden im Vakuum gekühlt. Von dieser homogenen, trockenen Probenmenge wurden 8 mg Substanz und 24 mg Spektralkohle höchster Reinheit (Firma RWO) mit einer 0,02 Gew.-%-igen Pd-Zumischung auf einer Analysenwaage eingewogen. (Doppelarmige Torsionswaage der Firma H & B ,Typ 2552379). Es wurden Spatel aus Pergamentpapier verwendet, um eine Verunreinigung bei der Einwaage zu vermeiden.

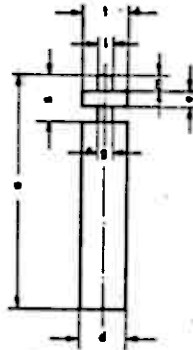
Die eingewogene Substanz wurde mit Spektralkohle in einem Achatmörser (\varnothing 60 mm) 3 Minuten von Hand gemischt. Schließlich wurde das Mischgut durch einen Spezialtrichter aus Kunststoff in die Trägerelektrode eingefüllt und mit einem Quarzstäbchen fest eingestopft. Diese Elektroden sind als HARVEY-Kohleelektroden bekannt (siehe dazu die Abb.5).

Den Verlauf der mechanischen Aufbereitung gibt die Abb.6 wieder.



RW0002

	mm	inch
a	31,75	1,250
b	3,97	,156
c	3,45	,136
d	6,15	,242
e	6,35	,250
g	3,18	,125
h	7,4	,281
i	4,57	,180
k	4,76	,187
V	0,034 cm ³	



RW0084

	mm	inch
a	30,0	1,180
d	6,0	,237
e	2,0	,079
g	2,0	,079
i	2,0	,079
m	2,0	,079
s	6,0	,237
l	6,0	,237

Verunreinigungen	
Element	PPm
B	< 0,01
Ca	< 0,2
Cu	< 0,08
Fe	0,2
Mg	0,03
Si	0,2
Ti	< 0,5
V	< 0,2

Abb. 5 (1.) Querschnittsskizze der benutzten Spektralkohle- bzw. Graphitelektrode (Träger- und Gegenelektrode) der Fa. RINGSDORF WERKE (r.) eventuelle Verunreinigung der spektralreinen Kohle

Abb. 6: VERLAUFSDIAGRAMM DER MECHANISCHEN AUFBEREITUNG

1	Probenmaterial
2	PROBENTEILER durch Kegelvierteln Herunterteilen auf ca. 10 gr.
3	MIKROSCHNELLMÜHLE mit Widia-Hartmetall-Einsatz Mahlen bis $< 30 \mu\text{m}$ Korngröße
4	TROCKNEN bei 110°C , 12 Stunden
5	SPEX 8000mixer Mischen ca. 20 Minuten
6	EINWAAGE von 8 mg Substanz
7	EINWAAGE von 24 mg spektralreiner Kohle mit 0,02 Gew % Pd
8	HANDMISCHEN von 6 und 7 im Achatmörser 3 Min
9	STOPFEN von 8 in Trägerelektrode

4.2. DIE ENTWICKLUNG DER EMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Die Emissionsspektroskopie ist ein physikalisches Meßverfahren, das auf der quantitativen Wechselbeziehung von freien Atomen und ihren elementspezifischen Anregungsenergien beruht. Die grundlegenden Erkenntnisse dieses Verfahrens wurden schon von KIRCHHOFF & BUNSEN im Jahre 1860 erkannt und beschrieben.

In der Zeit zwischen 1920 und 1950 gehörte der Spektrograph zu den wichtigsten Forschungsmitteln des Physikers. Die Veröffentlichungen über die spektrochemischen Methoden befaßten sich hauptsächlich mit der Analyse von Metallegierungen. Die fundamentalen Überlegungen für die Analyse von Gesteinen und Mineralen im Kohlebogen sind von GOLDSCHMIDT & PETERS (1931) ausgearbeitet worden.

Gleichzeitig haben seine Schüler MANNKOPFF und PETERS (1931) zahlreiche, halbquantitative und quantitative Analysen von Gesteinen und Mineralen ausgeführt.

PREUSS (1939) erweiterte die Kohlebogenmethode durch Einhaltung bestimmter Aufnahme- und Anregungsbedingungen. KAISER (1941) brachte mit Arbeiten über Entladungsquellen und über die Meßtechnik die Spektralanalyse auf den heutigen Stand.

Geochemische Pionierarbeiten über die quantitative Spektralanalyse von Spurenelementen in Erzmineralen im Gleichstrom-Dauerbogen wurden von HEGEMANN (1943) weitgehend untersucht.

Erwähnenswert sind noch die Verfahren von ADDINK (1950), AHRENS & TAYLOR (1961), HARVEY (1950) u. CAMBEL & JARKOVISKY (1967)

4.3. PRINZIP DER EMISSIONSSPEKTROSKOPIE

Gemäß dem Kirchhoff'schen Gesetz absorbieren die Atome in angeregtem Zustand Licht oder senden es aus. In beiden Fällen ist jedoch die Wellenlänge des Lichtes die Gleiche. PLANK (1900) bestätigte später diese Versuchsergebnisse der quantenhaften Emission und Absorption der Energie.

Das PLANK'sche Gesetz besagt, daß jedes Atom nur in bestimmten Energiezuständen existenzfähig ist und daß Übergänge zwischen den einzelnen Energiezuständen jeweils mit der Aufnahme beziehungsweise Abgabe einer genau definierten Energiemenge verbunden ist. Der Mechanismus der Lichtemission besteht darin, daß Moleküle, Atome und Ionen in ihrem Grundzustand(E_1), dem tiefsten Energieniveau, durch Absorption einer geringsten Einheitsmenge Energie zum ersten angeregten Zustand(E_2), dem Resonanzniveau überführt werden.

Die so angeregten Atome, Ionen und Moleküle bleiben etwa 10^{-8} sec in diesem Anregungszustand. Sie fallen wieder in das Grundniveau (E_1) zurück und geben dabei freiwerdende Energie als element-spezifische Strahlung ab. Diese Strahlung erzeugt auf einer photographischen Platte eine Schwärzung in Form einer Linie. Sie wird als Hauptnachweislinie des betreffenden Elementes bezeichnet. Die Differenz zwischen E_2 und E_1 stellt die absorbierte Resonanzenergie (ξ) dar. Weitere Energieabsorptionen (E_3 , E_4 usw.) ergeben das Linienspektrum.

Der Vorgang kann durch die von Einstein gegebene Gleichung

$$\xi = E_2 - E_1 = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad \text{dargestellt werden.} \quad (1)$$

Dabei ist: h = PLANK'sches Wirkungsquantum

ν = Frequenz

c = Lichtgeschwindigkeit

λ = Wellenlänge

Durch die stets auftretenden Häufungen der einzelnen Resonanzenergien, die außerdem durch unterschiedliche Intensitäten charakterisiert sind, ergibt sich für jedes Element ein ganzes Spektrum wellenlängenspezifischer Emissionen. Dieses Spektrum kann zur qualitativen und quantitativen Analyse benutzt werden.

4.4. BESCHREIBUNG DER APPARATUR

4.4.1. ANREGUNGSQUELLE

Bei der geochemischen Analytik werden die pulverförmigen Substanzen in einer geeigneten Lichtquelle in den atomaren Dampfzustand überführt. Hierbei muß die Analysenprobe in eine elektrisch leitende Form gebracht werden (Ausnahmen: die Laser-Lichtquellen). Die Aufgabe der Lichtquelle ist, die Probe zu verdampfen, den Dampf in den Anregungsraum zu transportieren, die Moleküle zu dissoziieren und schließlich die Atome zur Strahlung anzuregen.

Die gebräuchlichsten Lichtquellen in der Emissionsspektrographie sind Bogenentladungen, Funkenentladungen, Flammen und Laserlicht. Zur Spektralanalyse von nichtleitenden Substanzen werden jedoch lediglich die Bogenentladung oder die Funkenentladung benutzt. Man spricht von einer Bogenentladung, wenn die Aufrechterhaltung des Stromdurchgangs zwischen zwei Elektroden durch sog. "Thermoionisation" unmittelbar vor der Kathode erfolgt. Der Gleichstrombogen ist eine Anregungsform mit höchster Nachweisempfindlichkeit. Die Funkenentladung ist eine Art Gasentladung, die zwischen zwei Elektroden, meist Metallelektroden, entsteht. Für die Erzeugung einer Funkenentladung ist das Vorhandensein ausreichend hoher Spannung im zeitlich begrenzten, elektrischen Durchbruch einer Gasstrecke bei großem Druck notwendig.

Für die Durchführung der Spektralanalyse von 209 Untersuchungsproben konnten die erwähnten Anregungsmöglichkeiten durch folgende Einstellungen am Anregungsgerät 5700 Precision "Multi source" (ARL) erzielt werden:

Induktivität : $L = 360 \mu H$ (mikro Henry)

Kapazität : $C = 60 \mu F$ (mikro Farad)

Widerstand : $R = 27 \Omega$ (Ohm), (25+2 gedrückt)

Eingangsspannung : $U_E = 180 \text{ V}$ (Volt)

Ausgangsspannung : $U_A = 250 \text{ V}$ (Volt)

Ausgangsstromstärke (Bogenstrom): $I = 7 \text{ A}$ (Ampère), (zu Beginn)

Phase : 0

Polarität: (-)

Bogen : B

Funken : F (für Fe-Elektroden)

Bei Benutzung von Kohleelektroden als Träger- und Gegenelektrode tritt eine selektive Verdampfung der einzelnen, vorhandenen chemischen Elemente ein. Elemente mit niedrigem Schmelzpunkt verdampfen dabei im allgemeinen vor denjenigen mit hohen Schmelzpunkten (Abb. 7). Daher sammeln sich Schwermetalle, ebenso Ba, Ti, Zr, V und La zunächst in einer entstehenden Schmelzkugel an, was zu Reduktionsvorgängen sowie zur Carbid- und Nitridbildung führt.

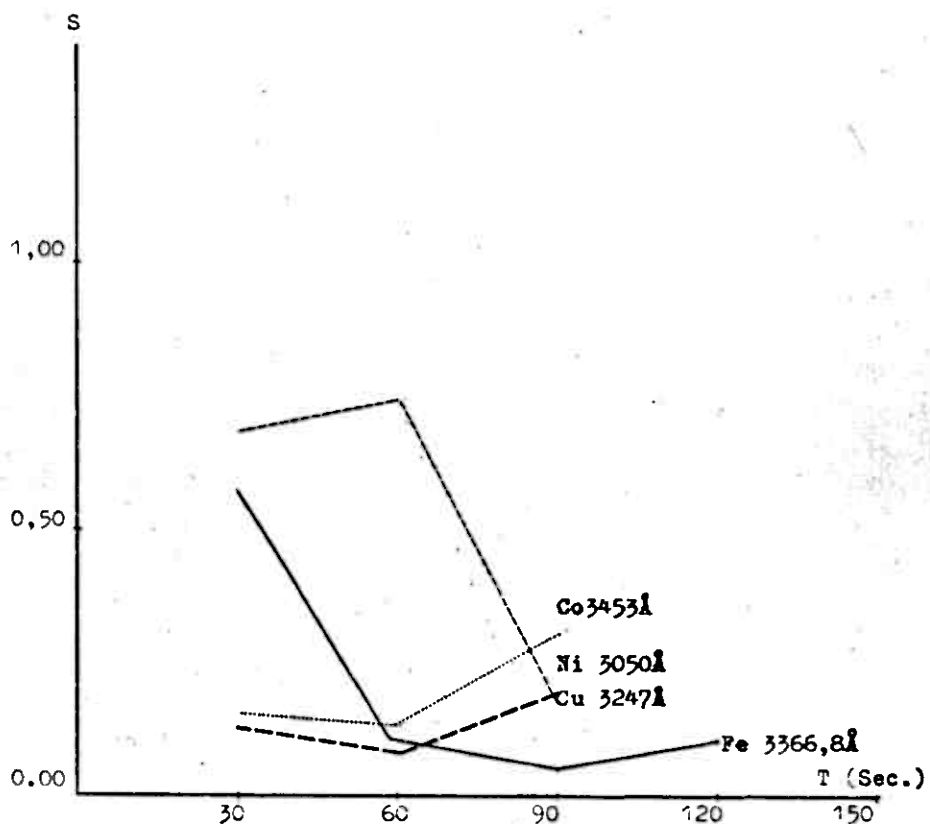


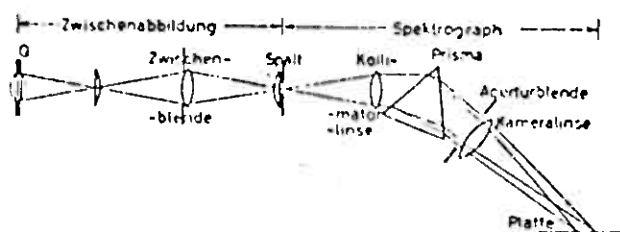
Abb. 7: Schwärzung-Zeit-Kurve für Cu, Co, Ni und Fe in der Elektrode

Das zugemischte Spektralkohlepulver (RWO) verhindert die Erscheinung der fraktionierten Destillation und die Bildung von größeren Schmelzkugeln in der Analysensubstanz, sowie die Wärmeübertragung aus dem Brennfleck in die tieferen Teile der Trägerelektrodenbohrung. Nach LEUCHS (1950) wirkt das beigemischte Kohlenpulver außerdem als Puffer bzw. als Reduktionsmittel. Dies stabilisiert gleichzeitig den Abbrand des Probenmaterials.

Für die Ausführung der Analyse erwies sich die anodische Schaltung der Trägerelektrode mit vollständiger Verdampfung bei einer Zeitkonstanten von 3 Minuten als recht günstig. Während des Abbrandes wurden die Kohle- und Eisenelektroden am Elektrodenstativ mittels Wasserkühlung ständig kühl gehalten. Nach KAISER & ROSENDAHL (1954) kann eine ungleichmäßige Luftströmung in der Nähe der Lichtquelle den regelmäßigen Verdampfungsvorgang stören und zu falschen Analyseergebnissen führen. Deshalb wurde versucht, das Verdampfungsgehäuse mittels eines Ventilators zu entlüften. Der Abstand zwischen den beiden Kohle- und Eisenelektroden betrug 5 mm. Er konnte durch permanente Steuerung am Elektrodenhalter konstant gehalten werden.

4.4.2. SPEKTROGRAPH

Das emittierte Licht des angeregten Probenmaterials wurde durch einen Quarzspektrographen mittlerer Dispersion (Q 24 des VEB Carl Zeiß) mit einem rechts- und links-drehenden Quarzprisma und einem Spektralbereich von 2200 \AA - 5000 \AA durchgeführt. (Abb.8)



Schema des Strahlenganges von der Lichtquelle Q über die Zwischenabbildung (Zwischenblende und Linsensystem) im Prismenspektrographen.

Abb. 8 : nach SCHROLL E. (1975)

Das benutzte Wellenlängengebiet reicht von 2800 \AA bis 4300 \AA . Die zugehörige Dispersion dieses Wellenlängenbereiches beträgt ca. $6 - 15 \text{ \AA/mm}$. Für die wichtigsten Bedienungsregeln des Gerätes soll hier auf die Gebrauchsanleitung des UV-Spektrographen Q 24 der Firma Jena, SCHELLER(1960), MÖNKE(1962) und SEITH-RUTHART (1970) verwiesen werden.

Weitere, experimentell erfaßte und für das Untersuchungsmaterial sich als günstig erwiesene Geräteeinstellungen am Spektrographen Zeiß Q 24 sind folgende Parameter:

Spaltbreite	: $5 \mu\text{m}$
Tubuslänge	: 7,8 Skalenteile
Motorblende	: 60 Skalenteile
Rechteckblende	: 3,2 mm
Dreistufenfilter	: (100, 20, 4%)

4.4.3. PHOTOPLATTE UND IHRE BEHANDLUNG

Nach dem Durchgang der emittierten Lichtbündel durch das dispergierende Medium, Prisma des Spektrographen, werden die einzelnen Lichtstrahlen mittels einer Kameralinse auf einer Photoplatte registriert. Die im Handel befindlichen, für die Spektrochemie am häufigsten verwendeten Photoplaten bestehen aus einer Glasplatte mit einer Spezialemulsion. Die bei Spektralaufnahmen ermittelte Schwärzung (S) der Photoplatte hängt von der pro Flächeneinheit auftretenden Lichtmenge ab:

$$Q = I \cdot t \quad (2)$$

wobei I = Intensität und t = Zeit. Für t = konstant erhält man auf der Platte bei variierendem I die sogenannte "Schwärzungskurve", SEITH-RUTHARDT(1970) und KÄMMEL(1971). Sie verläuft im Bereich $S = 0,5$ bis $S = 2$ annähernd linear. Der Tangens des Anstiegswinkels (α) wird als Gradation der Platte bezeichnet. Es standen folgende Plattensorten zur Verfügung:

AGFA-GEVAERT, SCIENTA, 23 D 56:0,8 - 1 mm Dicke, 6 X 24cm Größe

AGFA-GEVAERT, SCIENTA, 34 B 50:0,8 - 1 mm Dicke, 6 X 24cm Größe

Die Aufnahmen von Testplatten zeigten, daß die Platte 23 D 56 zwar eine steilere Gradation hat als die Platte 34 B 50, (und damit für Spurenelementanalyse günstiger ist), aber auch eine ungleichmäßige, fehlerhafte Emulsion. Deshalb wurde die Plattensorte 34 B 50 für die eigentlichen Untersuchungen verwendet.

Beim Entwickeln der Platten wurden die unten angegebenen Entwicklungsbedingungen eingehalten. Ebenso wichtig war die ständige Aufbewahrung der Platten in einem Kühlschrank.

Nach folgendem Schema wurde der Entwicklungsvorgang der Plattensorte 34 B 50 vorgenommen:

- a) genau 5 Minuten Entwickeln bei 20°C, in 400 ml destilliertem Wasser + 10 ml Rodinal normal (40 : 1)
- b) 10 Sekunden Zwischenwässern in destilliertem Wasser
- c) 2 Minuten Fixieren in Natriumsulfidlösung (NaHSO_3)

- d) 10 Minuten Wässern
- e) ca. 2 Stunden an der Luft

Testplatten zur Kontrolle des Entwicklungsganges zeigten, daß eine gleichmäßige, rhythmische Schwenkung der Entwicklerschale während der Entwicklungszeit unbedingt notwendig war. Als Entwicklungsfehler an fast allen Platten war der stärker entwickelte Plattenrand anzusehen, der auf der Zirkulation der Entwicklerlösung an den Enden bzw. den Rändern der Platte beruhte. Eine Teilung von 15 Spektren auf einer Platte erwies sich erfahrungsgemäß als optimal.

Die Testplatten der Sorte 23 D 56 und 34 B 50 wurden mit der Bezeichnung TEST 19480 (/) oder (|) versehen.

4.4.4. PHOTOMETER

Für die quantitative Erfassung der Spektralaufnahmen und deren Auswertung wurde das justierte Meßgerät, ein Schnellphotometer JENA, Typ 174675 benutzt.

Auf den physikalischen Hintergrund dieses lichtelektrischen Meßinstrumentes wird nicht näher eingegangen.

Am Photometer wird die Schwärzung einer Spektrallinie lichtelektrisch gemessen.

Nach SCHROLL(1975) ist "der Galvanometeraus Schlag proportional zur Lichtintensität, die eine konstant brennende Photolampe, geschwächt durch die zu messende Linie auf den photoelektrischen Strahlungsempfänger sendet."

$$S = \log \frac{A_0}{A} = \log A_0 - \log A \quad (3)$$

wobei A_0 = Ausschlag des Galvanometers an einer unbelichteten Plattenstelle (200 Skala eingestellt)

A = Ausschlag des Galvanometers, hervorgerufen durch Bedeckung des Meßspaltes durch die zu messende Spektrallinie

Folgende Regeln wurden während der gesamten Meßzeit exakt eingehalten:

- a) Einschalten der Photometerlampe ca. 20 Minuten vor der Messung bei geöffnetem Photozellenverschluß (konstante Lichtquelle)
- b) Graufilter: 100%-Bereich
- c) Spalthöhe: 10 mm
- d) Spaltbreite: 0,08 skt.
- e) Abwischen der Photoplatte mit in Aceton getränkter Watte vor der Messung
- f) Einlegen der Photoplatte mit der Schichtseite nach oben und scharf Einstellen der Spektralanalysenlinie
- g) Nullpunkteinstellung des Galvanometers
- h) 200-Skala-Einstellung an einer unbelichteten Stelle in der Nähe der Analysenlinie (Maximalausschlag)
- i) häufige Korrektur von g und h nach dem Wechseln der Analysenlinie

Die Prüfung des Streulichtes am Photometer und die Kontrolle der Linearität der Photozelle vor jedem quantitativen Auswertungsverfahren ist unumgänglich!

Die Kontrolle dieser beiden physikalischen Parameter geschah durch Herstellung einer geeigneten Testplatte (Test 17480, Plattensorte 23 D 50) nach SEITH-RUTHARDT (1970).

Als Meßobjekt für die Ersatzspektrallinie der Lichtdurchlässigkeit Null diente ein Platindraht von 0,015 mm ϕ .

Bei einer Verengung des Vorspaltes von ca. $\frac{2}{3}$ des Drahtdurchmessers ergab sich nach mehrmaliger Wiederholung der Messung ein zufriedenstellender Schwärzungswert von 1,85.

Entscheidend für die Brauchbarkeit einer Photozelle zu photometrischen Zwecken ist die Gültigkeit der Funktion

$$P = f(L)$$

(4)

wobei

P = gemessener Photostrom

L = auffallende Lichtintensität

ist.

Für die Erfüllung dieser Funktion wurden ca. 30 Messungen an zwei unterschiedlich belichteten Stellen der Photoplatte bei verschiedener Spalthöhe und Spaltbreite vorgenommen.

Das Ergebnis lautet :

Mittelwert: $\bar{X} = 1,698 \pm 0,33$

ca. 68% der Werte liegen zwischen 1,67 und 1,73

rel. Fehler: $c = 2\%$

Die Schwankungen der Meßwerte sind auf Inhomogenität der Plattenemulsion zurückzuführen, die bei dieser Plattensorte bereits während der Entwicklung festgestellt wurden.

4.5. SPEKTROCHEMISCHE ÜBERSICHTSANALYSE UND IHRE ERGEBNISSE

Von STENDAL(1975)lagen für das hier zu untersuchende Probematerial mineralogische Modalanalysen vor. Durch eigene spektrochemisch, qualitative Übersichtsanalysen sollte die Zuverlässigkeit dieser Modalanalysen überprüft werden.

Bei der qualitativen Übersichtsanalyse wird die Linienintensität, also der Schwärzungsgrad der jeweiligen Analysenlinie der Probe am Spektrenprojektor (SP 2) mit derselben Linie eines bekannten Standardgesteins (in diesem Falle Amphibolit und 70 RL 2) verglichen und abgeschätzt.

Diese Intensitätsschätzung wird dadurch erleichtert, daß man bei jeder Spektralaufnahme ein frequenzunabhängiges Stufenfilter in den Strahlengang einschaltet. Hierzu wurde ein Dreistufenfilter verwendet, welches das Spektrum in drei übereinander erscheinende Aufnahmen unterteilt. Dabei sind die Durchlässigkeiten einzelner Filterstufen 100%, 20% und 4%.

Erkennt man nur bei der 100%-Stufe die Andeutung einer Linie, so bedeutet dies die Nachweisbarkeitsgrenze des betreffenden Elements. Erscheint dagegen die Analysenlinie in allen drei Stufen, so liegt

eine mittlere oder eine hohe Lichtintensität vor. Bei der visuellen Abschätzung spielt auch die Breite der Linie eine große Rolle. Ein geübtes Auge vermag noch sehr feine Schwärzungsunterschiede in kleineren Konzentrationsbereichen reproduzierbar zu erkennen.

Die Anwendung dieses Verfahrens führt jedoch bei stärkeren Schwärzungen zu Ungenauigkeiten. Dies hängt von unterschiedlichen Faktoren ab, wie zum Beispiel vom Umbiegen der Gradationskurve der Photoplatte durch Selbstabsorption der Analysenlinie bei größeren Konzentrationen und selbstverständlich auch von der individuellen optischen Täuschung beim Abschätzen der höheren Intensitäten. AHRENS & TAYLOR (1961), MOENKE (1960) und SEITH-RUTHARDT (1970) verwenden diese Methode daher lediglich für die Bestimmung von Spurenelementen in Metallen, Legierungen und Mineralen oder Gesteinen. Nach HARVEY (1947) kann die Genauigkeit der qualitativ abgeschätzten Konzentration eines chemischen Elementes durch Berücksichtigung bestimmter Faktoren wie des "Matrixeffektes" oder der Empfindlichkeit des Elementes bei Untersuchungen im Kohlebogen stark optimiert werden. Allerdings gibt er für das Fehlerintervall bei der qualitativen Spektralanalyse $\pm 200\%$ an. Diese Fehlergrenze kann für Konzentrationen über 30% wohl stimmen, aber für den Bereich zwischen 0,1 - 5% ist sie nach meiner Beobachtung um den Faktor 3 bis 4 kleiner und liegt bei ca. $\pm 55\%$.

Eine qualitative "Spektralvollanalyse" der 209 Proben ist in der Anlage I beigelegt. Die identifizierten Elemente sind nach steigenden Wellenlängen geordnet. Die Symbole sind am oberen Rand eines jeden Plattes erläutert. Das Symbol (-) bedeutet, daß die Elementlinie nicht nachgewiesen werden konnte. Das Zeichen (...-...) gibt die Konzentrationsspanne zwischen - bis an. Die prozentualen Gehaltsangaben der Symbole beziehen sich auf die Konzentration der Elemente als Oxide.

Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die Auswahl der Analysenlinie, die Empfindlichkeit der Elementlinie in die Anregungspotentiale im Kohlebogen. Die Empfindlichkeit ist eine elementspezifische Größe.

Diese Angaben wurden jeweils ZAIDEL, PROKOF, RAISKII, (1961), HARVEY (1947) und AHRENS & TAYLOR (1961) entnommen.

Element	Wellenlänge Å	Empfindlichkeit	Nachweisgrenze (ppm)	Intensität im		Anregungspotential (eV)
				Bogen	Funken	
Al	3092,7	0,006	2	1000R	1000R	4,02
Ba	3071,3	0,85	5	100R	50R	4,04
Ca	3933,7	—	2	600R	600R	3,15
Co	3353,5	0,002	10	3000R	200	4,04
Cr	4289,7	0,0013	1	3000R	800R	2,89
Cu	3247,5	0,0002	0,5	5000R	2000R	3,82
Fe	3020,6	0,0033	5	1000R	600R	4,11
K	4047,2	0,42	2	400	200	3,06
Mg	2852,1	0,00039	2	300R	100R	4,34
Na	3302,3	0,15	0,5	300R	150R	3,75
Ni	3050,0	0,0071	5	1000R	—	4,09
Pd	3421,2	0,0042	10	2000R	1000R	4,58
Si	2881,6	0,0024	20	500	400	5,08
Sr	4077,7	—	5	400R	500	3,04
Ti	3653,5	—	10	500	200	3,44
Zn	3345,2	0,028	100	800	300	7,78
Zr	3392,0	0,003	10	300	400	3,82

TABELLE 1 Verzeichnis der für qualitative und quantitative Auswertung benutzten Spektallinien.

R = es findet eine Selbstabsorption (Selbstumkehr) der Linie statt.

4.5.1. AUSWAHL DER ANALYSENLINIE

Für den Nachweis eines chemischen Elementes in einer Probe sucht man im Normalfall die Grundlinie als Hauptnachweislinie im Emissionsspektrum. Sie sollte sich mit ihrer Schwärzung vom Plattenuntergrund deutlich abheben. Bei Gesteinsanalysen wird der Nachweis mancher Grundlinien durch den verhältnismäßig kleinen Spektralbereich (2000-5000 Å) des Quarzprismenspektrographen Q 24 und durch die Koinzidenz der Spektrallinie mit der Linie eines anderen Elementes oder auch durch CN-Banden gestört. Diese Störfaktoren beeinflussen die Nachweisempfindlichkeit der Elemente Ba, Cr, Ca, Na, Ni, Sr, Zn und Zr.

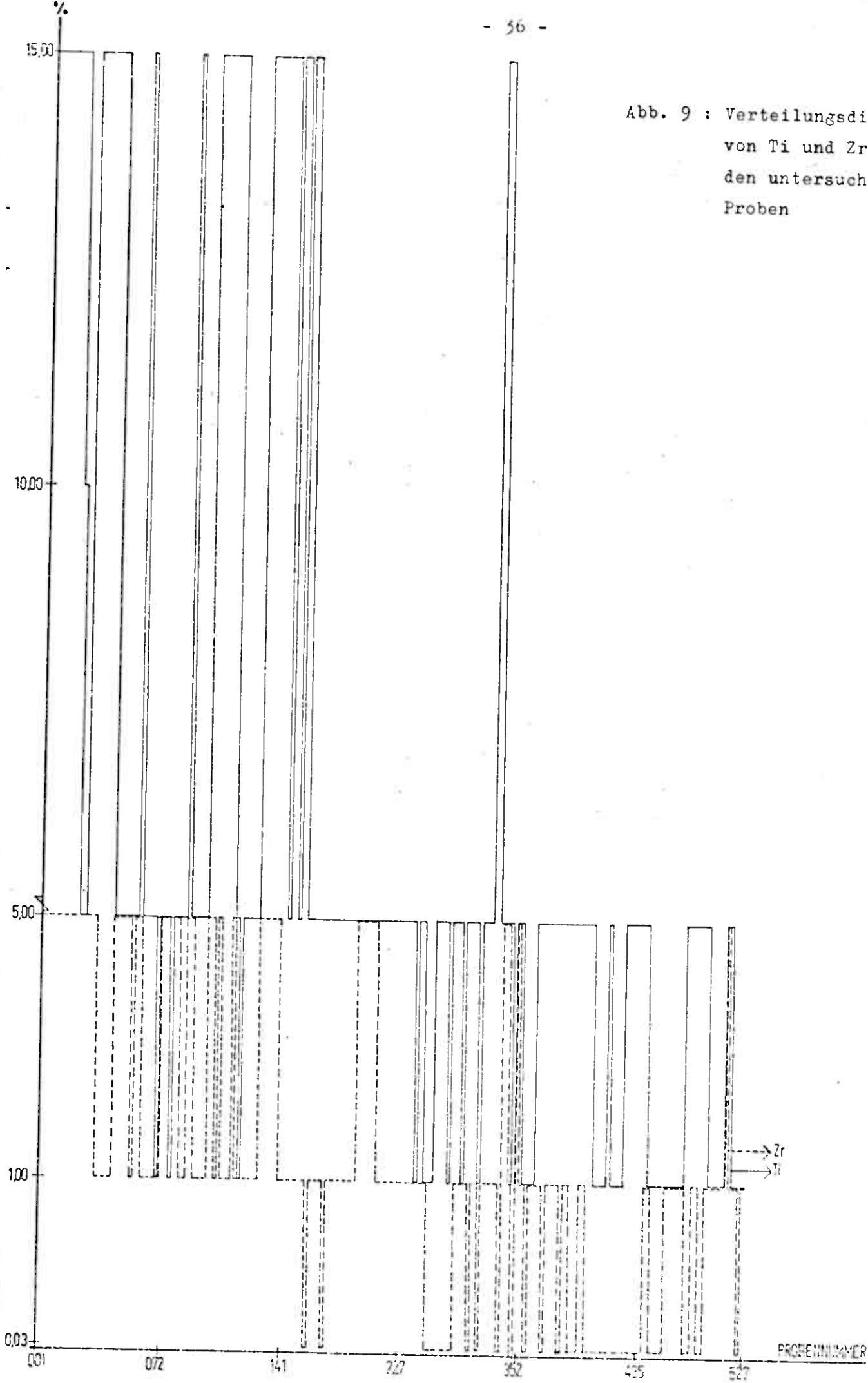
Die in der Tabelle 1 angegebenen Spektrallinien lassen sich für qualitative und quantitative Bestimmung gut auswerten.

4.5.2. DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Die Betrachtung der Analysenergebnisse zeigt eindeutig, daß die Hauptbestandteile in den untersuchten Proben, nämlich SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO und CaO im wesentlichen konstant sind. Besondere Aufmerksamkeit wurde den Elementen mit Konzentrationen unter 10 Gew.% und insbesondere denjenigen unter 1 Gew.% gewidmet. Bei diesen Elementen ist eine Konzentrationsdifferenz von 1 Gew.% mit geringem technischem Aufwand repräsentativ zu erfassen. Ein Beispiel hierfür liefert das Verteilungsdiagramm in Abb. 9 für die Elemente Ti und Zr in den untersuchten Proben. Dabei veranschaulicht die durchgezogene Linie die steigende und sinkende Tendenz des Titangehaltes in den einzelnen Schwermineralkonzentraten; die gestrichelte Linie gibt den entsprechenden Zinkgehalt an. Auf der Abszisse sind die Probennummern eingetragen, auf der Ordinate die durchschnittlichen Gehalte in Gew.%. Die Ergebnisse spektrochemischer Übersichtsanalysen sind für den analytischen Chemiker von größter Bedeutung, denn er kann mit ihrer Hilfe rasch feststellen, welche Elemente bei der Aufstellung eines Analysenganges zu berücksichtigen sind. Somit ist die

Zirkon

Abb. 9 : Verteilungsdiagramm
von Ti und Zr in
den untersuchten
Proben



Durchführung einer qualitativen spektrochemischen Analyse von Schwermineralkonzentraten zum Zwecke des Vergleiches mit mikroskopischen Untersuchungsergebnissen sinnvoll. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse aus beiden Verfahren ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung über die Zusammensetzung der analysierten Proben(siehe hierzu auch Tabelle 3).

4.6. HALBQUANTITATIVES SPEKTRALANALYSENVERFAHREN

4.6.1. ALLGEMEINES

Im Anschluß an eine emissionsspektroskopische Übersichtsanalyse wird die halbquantitative Analyse von Schwermineralkonzentraten hier als ein weiteres Verfahren für die Spurenelementanalyse verwendet.

Diese Methode eignet sich gut für die halbquantitative (semiquantitative) Bestimmung von Spurenelementen in einem Konzentrationsbereich von 0,0001 bis 1 Gew.%. Die halbquantitative Spurenelementanalyse beruht ausschließlich auf der photometrischen Messung von Intensitäten bestimmter Spektrallinienpaare. Im Gegensatz zu der qualitativen spektrochemischen Analyse, die auf dem Vergleich der Analysenlinie eines Elementes mit einer bekannten Standardprobe beruht, besteht die semiquantitative Analyse nach SEITH-RUTHARDT (1970) in der "Messung des Intensitätsverhältnisses der Linienpaare anstelle der Schwärzungsdifferenz, da hier die nicht eindeutige Zuordnung der Intensität zur Schwärzung wegfällt."(Leitproben freies Verfahren).

Für die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit wurde im wesentlichen das Verfahren von AHRENS (1962) angewendet. Dabei wurde angenommen, daß die untersuchten Proben untereinander als gleichartig zu betrachten sind. Eine Kontrolle für die Reproduzierbarkeit dieser Methode und für die Einhaltung der Arbeitsvorschriften erfolgte durch das Mitfahren der Standardprobe (70 RL 2) mit bekannter, chemischer Zusammensetzung auf jeder Photoplatte.

Folgende Elemente wurden halbquantitativ bestimmt: Cu, Co und Ni.

ZUR BESTIMMUNG VON KUPFER

Kupfer ist ein Element mit besonderer spektraler Nachweisempfindlichkeit. Nach AHRENS & TAYLOR (1961) gehört Kupfer zu den leichtflüchtigen Elementen. Seine Nachweisgrenze beträgt ca. 1 ppm (siehe dazu Tabelle 2). GOLDSCHMIDT (1954) gibt den Radius für das Cu^{2+} -Ion mit $0,83 \text{ \AA}$ an. Diese Größe entspricht etwa derjenigen des Fe^{2+} - oder Mg^{2+} -Ions ($0,83 \text{ \AA}$ bzw. $0,78 \text{ \AA}$). Deshalb kann das Cu^{2+} -Ion in dunklen Mineralen, besonders im Augit, Turmalin u.a. häufig durch das Fe^{2+} - oder Mg^{2+} -Ion diadoch vertreten sein. Auf Grund seines chalkophilen Charakters und der daraus resultierenden hohen Affinität zu Schwefel tritt das Element Kupfer in Gesteinen bevorzugt in sulfidischer Form auf. Nach RÖSLER & LANGE (1965) beträgt der Durchschnittsgehalt des Kupfers in basischen Gesteinen 87 ppm und in granitischen Gesteinen 20 ppm. Offenbar besteht eine gewisse Abhängigkeit zwischen der Menge an Kupfer und der an SiO_2 in magmatischen Gesteinen. Das heißt bei zunehmender Menge an SiO_2 in magmatischen Gesteinen nimmt der Kupfergehalt entsprechend ab.

Kupfer hat zwei sehr empfindliche Analysenlinien, nämlich $\text{Cu } 3247 \text{ \AA}$ und $\text{Cu } 3274 \text{ \AA}$, wobei die letztere Linie extrem hohe Empfindlichkeit zeigt (Tabelle 1). AHRENS & TAYLOR (1961) empfehlen für die quantitative Bestimmung des Kupfers das Element Indium als Vergleichselement zu benutzen. Aber für die Bestimmung von Kupfer in den Schwermineralkonzentraten führte die Verwendung von Palladium (siehe Abschnitt 4.7.2.) als Vergleichselement bei 3421 \AA und Kupfer bei 3247 \AA zu verhältnismäßig befriedigenden Ergebnissen. Die hierbei flache Steigung (ca. 45°) der Kupfer-Hauptteichkurve (vergleiche Abb. 11) ist durch die Selbstabsorption der Cu-Linie 3247 \AA schon bei niedrigen Konzentrationen zu erklären.

ZUR KOBALT - UND NICKELBESTIMMUNG :

Nickel und Kobalt sind Elemente mit Ionenradien $\text{Ni}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$ und $\text{Co}^{2+} = 0,82 \text{ \AA}$. Sie gehören zu den Elementen der Eisengruppe (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) mit siderophilem Charakter.

In den gesteinsbildenden Silikaten, besonders in den mafischen Ferro-Magnesium-Silikaten der Frühkristallisation, ist eine geochemisch bedeutsame diadoche Ersetzung von Fe^{2+} durch Co^{2+} und Ni^{2+} zu beobachten. Gemäß Literaturangaben soll das Ni^{2+} -Ion hierbei bevorzugt das Magnesium vertreten. Eine ausgesprochen gute Diadochie von Fe^{2+} , Co^{2+} und Ni^{2+} ist jedoch bei zahlreichen Sulfiden, Arseniden und Antimoniden noch festzustellen. Hier soll nur auf das Beispiel Pentlandit, $(\text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ hingewiesen werden. Dabei treten neben Nickel und Eisen als Kationen immer gewisse Kobaltgehalte auf. Wenn diese 2,9 Gew.% übersteigen, so wird das Mineral als Kobaltpentlandit, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})_9\text{S}_8$ bezeichnet.

Ihre Hauptnachweislinien werden von AHRENS & TAYLOR (1961) für Co bei 3453 \AA und für Ni bei 3414 \AA mit einer Nachweisgrenze von 2 ppm angegeben. Bei hohem Untergrund des Plattenspektrums verhalten sich die Hauptnachweislinien der beiden genannten Elemente sehr unterschiedlich. Hervorgerufen wird ein hoher Untergrund durch verschiedenes Probenmaterial oder durch das Auftreten der Nachweislinie im Bereich der CN-Banden. Man ist deshalb oft gezwungen, auf andere Nachweislinien (z.B. Ni bei 3050 \AA) auszuweichen.

Nach AHRENS & TAYLOR (1961) aber auch nach eigener Beobachtung erwies sich die Auswahl von Palladium bei 3421 \AA als Vergleichselement für die Bestimmung von Kobalt bei 3453 \AA und Nickel bei 3050 \AA als sehr günstig.

4.6.2. DIE GENAUIGKEIT DER ERGEBNISSE UND DIE NACHWEISGRENZEN

DER HALBQUANTITATIVEN SPEKTRALANALYSE

a) BESTIMMUNG DER REPRODUZIERBARKEIT

Um die Eignung der Methodik für die gestellte Aufgabe festzustellen, ist es nötig, die Reproduzierbarkeit oder die sogenannte "relative Abweichung" zu bestimmen.

Eine weitere Forderung ist die Feststellung der Richtigkeit der durchgeführten Analysen. Sie erfordert eine andere Bestimmung der Konzentration, zum Beispiel auf naßchemischem Wege. Da die Spurenkonzentrationen nur schwierig chemisch bestimmt werden können, wird die Richtigkeit der Analyse hier nur annähernd, das heißt, nach den Literaturangaben beurteilt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen jedoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit der Literatur.

Die Reproduzierbarkeit ist bei den einzelnen Elementen verschieden. Die diesbezüglichen Werte sind durch die relative Abweichung C (%) in der Tabelle 2 ausgedrückt.

Im folgenden wird das Berechnungsverfahren der Standardabweichung für Kobalt bei der Probe 70 RL 2 ausführlich beschrieben : Es wurden die Photoplatten: B-GRA (800625/16-4, 800626/20-5 und 800626/24-6 photometrisch ausgewertet. Das Verfahren wurde nach AHRENS & TAYLOR (1961) durchgeführt.

Plattenspektrum Co-Konzentration (ppm)

2	15
3	15,5
4	15
5	17
6	18
7	15,5
8	13,5
9	14
10	16
11	<u>13</u>
	152,5

Bei einer GAUS'schen Normalverteilung der Meßwerte gilt:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} = \pm \sqrt{\frac{n \sum X^2 - (\sum X)^2}{n(n-1)}} \quad (5)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (6)$$

$$C = \frac{s}{\bar{X}} \cdot 100 (\%) \quad (7)$$

wobei

s = Standardabweichung

i = Meßwerte

\bar{X} = Arithmetischer Mittelwert aus allen Meßwerten

n = Anzahl der Meßwerte

(n - 1) oder (N = n - 1) = Freiheitsgrad

C = relative Standardabweichung

ist.

Beim Einsetzen der Werte ergibt sich für

$$\bar{X} = \frac{152,5}{10} = 15,25$$

$$s = \pm \sqrt{\frac{23467,50 - 23256,25}{90}} = \pm 1,53$$

$$C = \pm \frac{1,53}{15,25} \cdot 100 = 10,1 \%$$

Gemäß "normal law" nach AHRENS müssen 2/3 aller Bestimmungen zwischen \pm eine Standardabweichung ($15,25 \pm 1,53$) und 95% aller Bestimmungen zwischen \pm zwei Standardabweichungen liegen.

Das heißt, die statistische Sicherheit für die 2/3 Grenze ist:

$$s = \pm 1,53 \text{ ppm}$$

$$C = \pm 10\%$$

für die 95% Grenze ist:

$$s \cdot 2 = \pm 3,06 \text{ ppm}$$

$$C \cdot 2 = \pm 20\%$$

Element	Nachweisgrenze (ppm)	relative Standardabweichung C(%)	
		bei 2/3-Grenze	bei 95%-Grenze
Cu	1	± 10	± 20
Co	8	± 10	± 20
Ni	5	± 11	± 22

TABELLE 2: Die Nachweisgrenze und die relative Standardabweichung von Cu, Co und Ni bei der halbquantitativen Spektralanalyse

b) BESTIMMUNG DER NACHWEISGRENZEN

In der Spektralanalyse gilt ein Element als sicher nachgewiesen, wenn sich seine stärkste (koinzidenzfreie) Analysenlinie deutlich vom Untergrund abhebt.

Nach KAISER & SPECKER (1956) muß zum Nachweis eines Elementes die Linienintensität größer sein als die dreifache Standardabweichung des Untergrundes.

$$I_G = \bar{X}_{Bl} + 3\sqrt{2 \cdot s_{Bl}} \quad (8)$$

wobei

I_G = Intensität der Nachweisgrenze

\bar{X}_{Bl} = Mittelwert der Blindwerte

s_{Bl} = Standardabweichung der Blindwerte

ist.

Die Nachweisgrenzen der drei analysierten Elemente (Cu, Co und Ni) sind unter Anwendung der Haupteichkurve des jeweiligen Elementes in der Tabelle 2 aufgeführt.

Eine Übersicht über den Berechnungsablauf für Nickel ist in der Anlage II zusammengestellt.

4.7. HERSTELLUNG VON MATRIX, INNEREM STANDARD UND VON EICH- MISCHUNGEN

4.7.1. DIE MATRIXHERSTELLUNG

Bei der quantitativen Spektralanalyse treten häufig systematische Fehler durch die stark variierende Zusammensetzung der zu analysierenden Silikatgesteine und -minerale auf.

Diese systematischen Fehler treten aber auch besonders bei den aus Oxiden gemischten Eichproben auf. Es hat sich gezeigt, daß die Matrix der Proben (Gundsubstanz) bei der Spektralanalyse von großem Einfluß ist. Deshalb sollten möglichst natürliche Produkte (Minerale und Gesteine) als Matrix bevorzugt verwendet werden. PREUSS (1939) empfiehlt zum Beispiel, die zu prüfenden Elemente als Minerale zuzumischen. In jüngster Zeit konnte durch Verwendung von natürlichen Silikatgesteinen (Standards) bei Gruppenanalysen der Einfluß dieser unkontrollierbaren Fehler im Falle des Matrixeffektes stark herabgesetzt werden. Nach SCHROLL (1975) kann der Matrixeffekt (Beeinflussung der Linienintensität bzw. Linienverhältnisse durch die Matrix der Probe) durch die Anwendung von "thermochemischen Reagentien" (C, Cu und Ag) vollständig behoben werden. SCHROLL gibt die Fehler in der Bestimmung, die durch Matrixeinflüsse in der Probe hervorgerufen werden, mit annähernd 100% an.

Für die vorliegende Untersuchung wurde die Matrix der Eichproben nach SCHRÖN (1964) synthetisch durch Mischen spektralreiner (Specpure^R) Oxide der Firma Johnson Matthey Chemicals Limited hergestellt. Die chemische Zusammensetzung dieser Matrix (Tabelle 3) entspricht annähernd derjenigen, die durch die petrochemische Bestimmung nach STENDAL (1975) errechnet worden ist.

ZUR HERSTELLUNG DER SYNTHETISCHEN MATRIX

Die genau eingewogenen Mengen an Oxiden wurden in einer Achat-schale etwa 20 Minuten von Hand vorgemischt und anschließend noch 2 Minuten mit dem SPEX 8000 Mixer homogenisiert. Die Gesamtmenge betrug 20 g. Die Einwaage erfolgte an der Präzisionswaage der Firma SARTORIUS TYP 2064; ca. 15 g der Oxidmischung wurden zu drei Tabletten bei einem Druck von 15 t/cm^2 gepreßt. Die Tabletten wurden in einem Graphittiegel 20 Minuten bei 1100°C in einem elektrischen Ofen der Firma JUMO TYP BMF 14 gesintert. Die gesinterte Substanz wurde im Vakuum abgekühlt und in der Mikro-Schnellmühle "analysenfein" gemahlen. Die Reinheit der gemahlenden Substanz wurde spektralanalytisch bestimmt. Mit Hilfe einiger röntgenographischen Pulveraufnahmen der gesinterten und nichtgesinterten Substanz wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Das Spektrum der nichtgesinterten Substanz ist im Verhältnis zu denen der gesinterten Substanz linienarm; das bedeutet, daß die spektralreinen Oxide im koloidalen bis subkristallinen Zustand gewesen sein müssen; dieser ist beim Sintern in einen weit höheren Kristallinitätsgrad übergegangen.

Die so hergestellte, synthetische Matrix von Schwermineralkonzentraten (im folgenden Text mit SMKS abgekürzt) erwies sich im Rahmen der Aufgabenstellung für die Bestimmung von Spurenelementen in den Untersuchungsproben als günstig. Ein Einfluß der chemischen Bindung bzw. der Kristallstruktur auf die Linienintensität konnte bei den Spurenelementen Cu, Co und Ni nicht nachgewiesen werden.

	Durchschnittlicher Gehalt der Schwer- mineralkonzentrate, berechnet nach pet- rochemischer Metho- de aus 50 repräsen- tativen Proben von STENDAL(1975) in %	Durchschnittlicher Gehalt der Schwer- mineralkonzentrate ermittelt nach der qualitativen Spek- tralanalyse in %	Chemische Zusan- mensetzung der synthetisch her- gestellten Ma- trix der Schwer- mineralkonzen- trate in %
SiO ₂	40,9	40	40
Al ₂ O ₃	5,8	7	6
Fe ₂ O ₃	6,3	18	22
FeO	14,9	--	--
MgO	12,0	15	12
CaO	9,6	15	9,6
TiO ₂	5,8	4	5,8
ZrO ₂	3,8	2	4
MnO ₂	0,7	--	0,7
H ₂ O+CO +andere	0,1	0,1	--
Summe	99,90	101,10	100,10

Tabelle 3 : Chemische Zusammensetzung von Schwermineralkonzentrat in SW-Norwegen

4.7.2. PALLADIUM ALS INNERER STANDARD

Bei der halbquantitativen Spektralanalyse von Spurenelementen in Gesteinen und Mineralen werden die Schwärzungen der Analysenlinien durch den Vergleich mit der Schwärzung einer geeigneten Spektrallinie eines zweiten Elementes (Vergleichselement), das in jeder Probe in gleicher Menge vorhanden ist oder derselben zugemischt wird, gemessen. Dadurch lassen sich physikochemische Störungen der halbquantitativen Analyse weitgehend vermeiden.

Das Vergleichselement muß physikalische und chemische Ähnlichkeit mit dem Analyseelement haben. Als Vergleichselement kann ein invariabler Hauptbestandteil oder ein Zusatzelement mit gleicher Konzentration, das den Eich- und Analysenproben zugemischt wird, dienen. In der Literatur wird das zugemischte Vergleichselement als "Innerer Standard", "internal standard", "externer" oder "äußerer Standard" bezeichnet (SCHROLL (1975) S.112, MÖNKE (1962) S.45, und AHRENS (1962) S.85).

AHRENS & TAYLOR (1961) empfehlen Palladium als geeignetes Vergleichselement zur Bestimmung von schwerflüchtigen Elementen (darunter Co und Ni) in Silikatgesteinen und Indium als Vergleichselement zur Bestimmung von Kupfer in Silikaten.

Zur Erstellung von Eichkurven verwendet SCHROLL (1975) sogar auch eine nicht gut geeignete Bezugslinie (Vergleichslinie). Hierbei muß jedoch eine gut stabilisierte Bogentemperatur vorhanden sein.

Für die halbquantitative Bestimmung von Cu, Co und Ni in 210 Proben hat sich die Wahl von Palladium als Innerer Standard als gut erwiesen. Dies konnte durch eine Kontrolle von drei Fe-Linien (3424, 3091, 3016 Å) ähnlicher Ionisationspotenziale (5,79, 5,10, 5,03 eV.) statt der Pd-Linie festgestellt werden. Die genannten Fe-Linien wurden auf drei unterschiedlich entwickelten Photoplatten B-GRA (800625 / 16-4, 800626 / 20-5, 800628 / 24-6) als Vergleichslinien für die Bestimmung von Cu, Co und Ni mitgemessen. Die ermittelten Werte zeigten, daß die Intensitäten durch die variablen Gradationen (γ) nicht nennenswert beeinflusst werden.

Zur Bestimmung einer geeigneten Konzentration, für die Pd als Vergleichselement in den Untersuchungsproben dient, wurden zwei Testplatten (P 4 15.05.79 und P 5 23.05.79) von den Proben 70 RL 2 und 091 mit verschiedenen Pd-Zumischungen herge-

stellt. Anschließend wurde die Schwärzung der Spektren visuell mit der S.P.d.-Skala nach ADDINK (1950) abgeschätzt. Der Vergleich von Schwärzungen der Analysenlinie mit den standardisierten Schwärzungsstufen des Photopapiers erfolgte für die Pd-Linie bei 3421 Å im 20%-Bereich und für die Elementlinie im 100%-Bereich. Es wurde festgestellt, daß bei einer Konzentration von 0,02 Gew.-%iger Pd-Mischung, die gemessene Schwärzung von 7,2 (S.P.d.-Skala) etwa an der Linie 3421 Å in dem erlaubten Intensitätsbereich der zu messenden Analyselemente liegt. Die Selbstabsorption der ausgewählten Pd-Linie bei 3421 Å konnte erst bei einer Konzentration von 0,1 Gew.-% Palladium (Abb. 10) beobachtet werden.

Die Herstellung von 0,02 Gew.-%iger Pd-Mischung erfolgte durch die Zugabe von $(\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ in spektralreinstes Kohlepulver, indem man diese Mischung mit reinem Graphitpulver stufenweise bis auf 0,02 Gew.-% Pd verdünnt. Das Einwiegen der Chemikalien und der Mischprozeß verlief wie bei der Matrixherstellung, siehe Abschnitt 3.7.1.

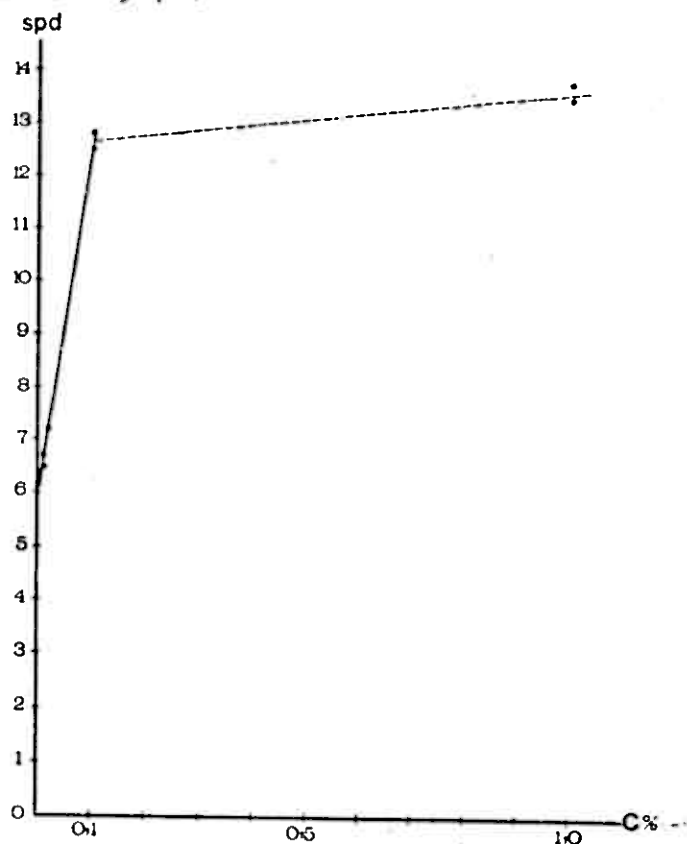


Abb. 10 : Auswahl einer geeigneten Konzentration des Palladiums als innerer Standard in Proben

4.7.3. HERSTELLUNG VON EICHREIHEN FÜR KUPFER, KOBALT UND NICKEL

Zur Erstellung von Eichkurven für die halbquantitative Kupfer-, Kobalt, und Nickelbestimmung wurden Eichreihen aus synthetisch hergestellter Matrix der Proben verwendet. Dies geschah durch Zugabe von Kupfer-, Kobalt- und Nickeloxiden in definierten Mengen zur SMKS. Anschließend wurde dieses Gemisch weiterhin stufenweise mit SMKS verdünnt, um die jeweils gewünschte Konzentration der Elemente in der Matrix zu erreichen. Der Rechenvorgang zur Herstellung einer Eichprobe bestimmter Elementkonzentration wurde nach folgendem Schema durchgeführt:

$$\begin{array}{l} \text{Beizufügende} \\ \text{Menge an Oxid} \end{array} = \frac{\begin{array}{l} \text{Molekulargewicht des} \\ \text{zugefügten Oxids} \end{array} \times \frac{\begin{array}{l} \text{gewünschte Gesamtmenge} \\ \text{gewünschte Prozentzahl} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Zahl der Metallatome} \\ \text{im Oxid} \end{array} \times \begin{array}{l} \text{Atomgewicht des zu} \\ \text{berechnenden Metalls} \end{array}}$$

Ein rechnereisches Beispiel für Kobalt soll im Folgenden kurz erläutert werden:

Einem Gramm Matrix soll soviel Co_3O_4 zugefügt werden, daß ein Gemisch entsteht, welches 10 Gew.% Co enthält.

Beizufügende Menge an Oxid (Co_3O_4) mg = ?

Molekulargewicht des zugefügten Oxids (Co_3O_4) Mol = 240,82

Gewünschte Gesamtmenge mg = 1000

Gewünschte Prozentzahl = 10

Zahl der Metallatome (Co) im Oxid = 3

Atomgewicht des zu berechnenden Metalls (Co) Grammatom = 58,94

das heißt:

$$136,195 = \frac{240,82 \cdot \frac{1000}{10}}{3 \cdot 58,94}$$

Daraus folgt, daß für 1000 mg eines Gemischs aus 10 Gew% Kobaltkonzentration 136,195 mg Co_3O_4 und 863,805 mg Matrix verwendet werden müssen.

Nach dem gleichen Prinzip wurde noch eine 10 Gew.-%-ige Mischung von Kupfer und Nickel in SMKS hergestellt. Aus der Verdünnung des 10 Gew.-%-igen Gemischs mit SMKS ergaben sich die Eichreihen für die jeweiligen Elemente. Zuletzt wurden noch die Eichmischungen der drei zu bestimmenden Elemente im Konzentrationsbereich von 0,3 Gew.% bis 0,0001 Gew.% jeweils zu einer Mischung zusammengestellt (siehe hierzu Tabelle 4). Insgesamt wurden 17 Eichmischungen in den Konzentrationen von 10 Gew.% bis 0,0001 Gew.% hergestellt. Durch das Vor- und Nachmischen, aber auch durch Konstanthalten des Mischvorgangs (Abschnitt 4.7.1.) konnte die Homogenisierung der Eichproben weitgehend erzielt werden. Zum Schluß wurde jede Mischung in ein 10 ml Glasfläschchen gefüllt und mit einem Etikett versehen. In der Tabelle 4 sind die synthetisch hergestellten Eichmischungen angegeben.

Mischung	Gewicht-%	Element	Gesamtmenge(g)
1	10	Cu	1
2	10	Co	1
3	10	Ni	1
4	3	Cu	1
5	3	Co	1
6	3	Ni	1
7	1	Cu	1
8	1	Co	1
9	1	Ni	1
10	0,3	Cu+Co+Ni	1
11	0,1	Cu+Co+Ni	1
12	0,03	Cu+Co+Ni	0,5
13	0,01	Cu+Co+Ni	0,5
14	0,003	Cu+Co+Ni	0,5
15	0,001	Cu+Co+Ni	0,5
16	0,003	Cu+Co+Ni	0,5
17	0,001	Cu+Co+Ni	0,5

TABELLE 4:
synthetisch her-
gestellte Eich-
mischungen für
Kupfer, Kobalt
und Nickel

Unter völlig gleichen Bedingungen wie bei den Untersuchungsproben (siehe dazu die Abschnitte 4.1.1. und 4.4.1.) wurden die Eichmischungen in dem Konzentrationsbereich von 3 Gew.% bis 0,001 Gew.% bei totaler Verdampfung der Probe auf zwei Photoplatten (P5 80318 und P6 80318) aufgenommen. Auf jeder Platte wurden folgende Spektren registriert: Ein Eisenspektrum (in Funken), zwölf Eichmischungsspektren (im Bogen) für die Doppelbestimmung und ein Eisenspektrum (im Bogen) bei einem vor den Spalt vorgeschalteten, rotierenden Siebenstufensektor. Die Einzelheiten der Aufnahmebedingungen sowie das Verhalten der Eichmischungen während des Abbrandes können den zugehörigen Arbeitsprotokollen der Eichphotoplatten entnommen werden.

4.7.4. PHOTOMETRISCHE AUSWERTUNG DER EICHPHOTOPLATTEN UND AUFSTELLUNG DER HAUPT EICHKURVEN

Die Analysenlinien der zu bestimmenden Elemente waren folgende: Ni 3050 Å, Cu 3247 Å, Pd 3421 Å (Vergleichselement) und Co 3453 Å.

Das Photometrieren der oben angegebenen Elementlinien erfolgte nach dem bereits angeführten Prinzip des Photometers G II Jena in Abschnitt 4.4.4. Es wurden zuerst die gemessenen Galvanometerausschläge der einzelnen Linien und deren Untergrund nach der Formel (3) in ihre zugehörige Schwärzung (S) umgerechnet. Diese S-Werte wurden dann nach folgenden Formeln weitergerechnet:

$$W = \log \left(\frac{A_0}{A} - 1 \right) \quad (9)$$

$$Y = \frac{W}{\delta} \quad (10)$$

$$Y_L = Y_{L+U} + Y_U \quad (11)$$

$$\Delta Y = \log \frac{I_L}{I_{Pd}} \quad (12)$$

wobei

W = "SEIDEL'sche Transformation" der Schwärzung

Y = die log-relative Intensität

\bar{Y} = die W -transformierte Gradation der Platte in dem entsprechenden Wellenlängenbereich

Y_L = die log-relative Intensität der Linie

Y_{L+U} = die log-relative Intensität der Linie und des Untergrundes

Y_U = die log-relative Intensität des Untergrundes

ΔY = das log-Verhältnis der untergrundkorrigierten, relativen Intensität der Elementslinie und der Vergleichslinie

I_L = die relative Intensität der Analysenlinie des gesuchten Elementes

I_{Pd} = die relative Intensität der Pd-Linie (Vergleichselement ist).

Zur Aufstellung der Haupteichkurve für jedes Element wurden die berechneten ΔY -Werte in ein doppellogarithmisches Koordinatensystem eingetragen. Diese ΔY -Werte wurden auf der Abszisse eingetragen, die dazugehörigen Konzentrationen auf der Ordinate.

Zuletzt wurden die jeweiligen aufgetragenen Punktpaare gemittelt. Ihre Verbindung miteinander ergab die Haupteichkurve.

Die Haupteichkurven für Cu, Co und Ni sind in den Abbildungen 11. 12 und 13 graphisch dargestellt.

Das photometrische Auswertungsverfahren der Eichmischungen und der untersuchten Proben wird in Abschnitt 4.8. ausführlicher behandelt.

4.7.5. KONTROLLE DER HAUPTZEICHKURVEN UND EINFLUSS DER MATRIX AUF DIE INTENSITÄT

a) KONTROLLE DER HAUPTZEICHKURVEN

Es wurde eine Eichphotoplatte (P4 80317) von zwei Eichreihen

der Standardproben (70 RL 2, Amphibolit) unter gleichen Bedingungen wie bei den vorhergehenden Eichplatten gemacht und nach photometrischer Auswertung die entsprechenden Eichkurven graphisch dargestellt. Dabei mußte der Eigenanteil an Kobalt und Nickel in diesen Standardproben berücksichtigt werden. Weiterhin wurden fünf internationale Standardproben auf eine Photoplatte (P9 8088) aufgenommen und photometrisch ausgewertet. Über die Haupteichkurven (Abbildungen 11, 12 und 13) ließen sich die Kupfer-, Kobalt- und Nickelgehalte für die internationalen Standardproben ermitteln (Tabelle 5). Ein Vergleich der Co- und Ni-Eichkurven von 70 RL 2 und Amphibolit miteinander, sowie der ermittelten Gehalte für Cu, Co und Ni mit den angegebenen Konzentrationen dieser Elemente in internationalen Standardproben nach FLANAGAN (1972) führten zu folgenden Überlegungen:

1. Für jedes Element verliefen die Eichkurven von 70 RL 2 und Amphibolit annähernd parallel zueinander. Sie zeigten jedoch unterschiedliche Empfindlichkeit. Die gleiche Meinung vertreten AHRENS & TAYLOR (1961) S. 121 und SCHRÖN (1964) S.285.
2. Der Eigenanteil von Cu, Co und Ni in den internationalen Standardproben ist meistens in einem Konzentrationsbereich, in dem die Linearität der Haupteichkurve unsicher wird.
3. Die über die Haupteichkurven ermittelten Konzentrationen für die untersuchten Proben können wegen des unterschiedlichen physikochemischen Verhaltens von synthetisch hergestellter Matrix und von natürlichen Produkten besonders im niedrigen Konzentrationsbereich zu größeren Ungenauigkeiten führen.
4. Der Einfluß der Matrix auf die Vergleichslinie ist zu beachten, z.B. beträgt der Galvanometerausschlag für die Pd-

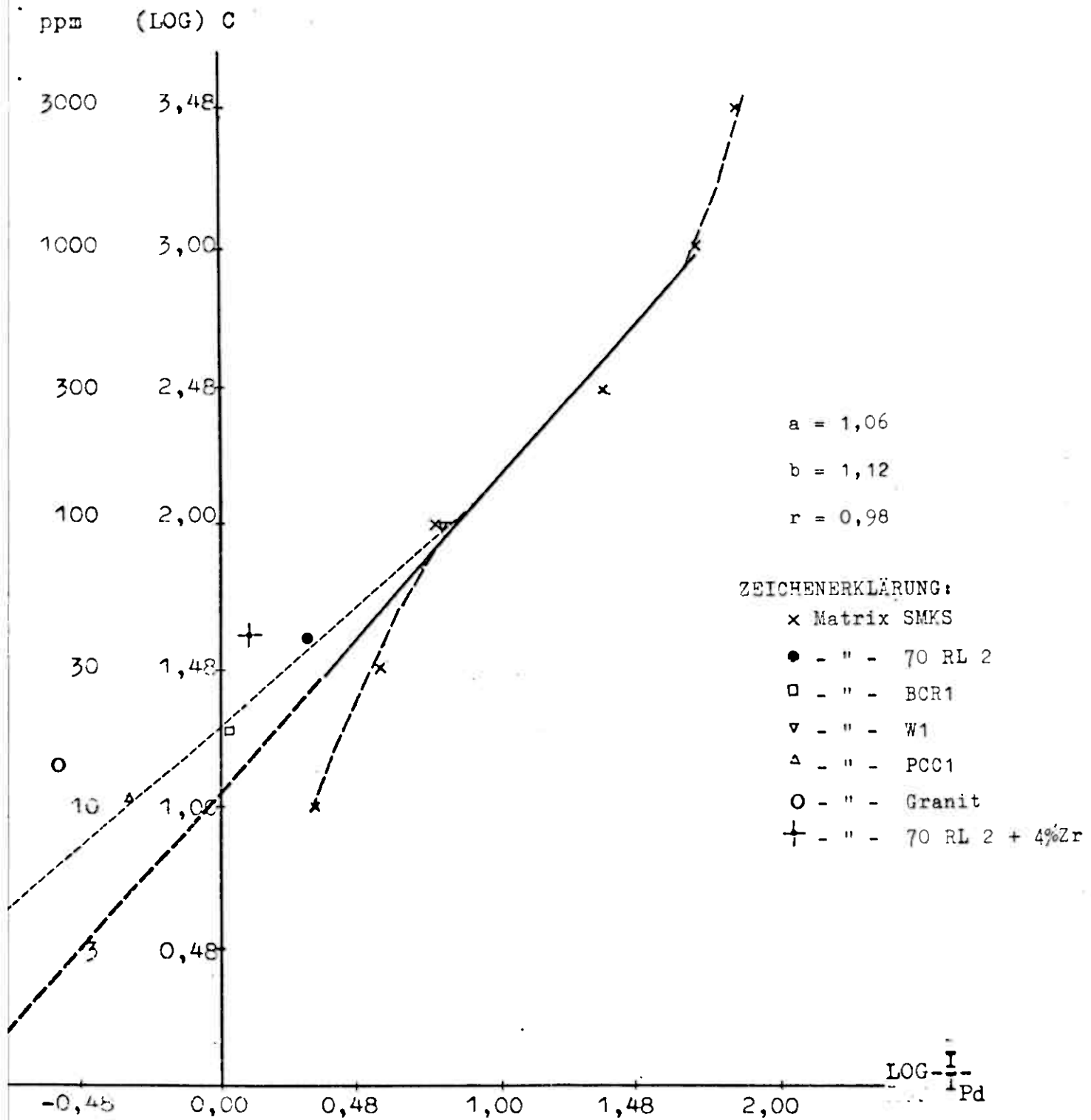


Abb. 11 : Haupteichkurve für Kupfer (Cu)

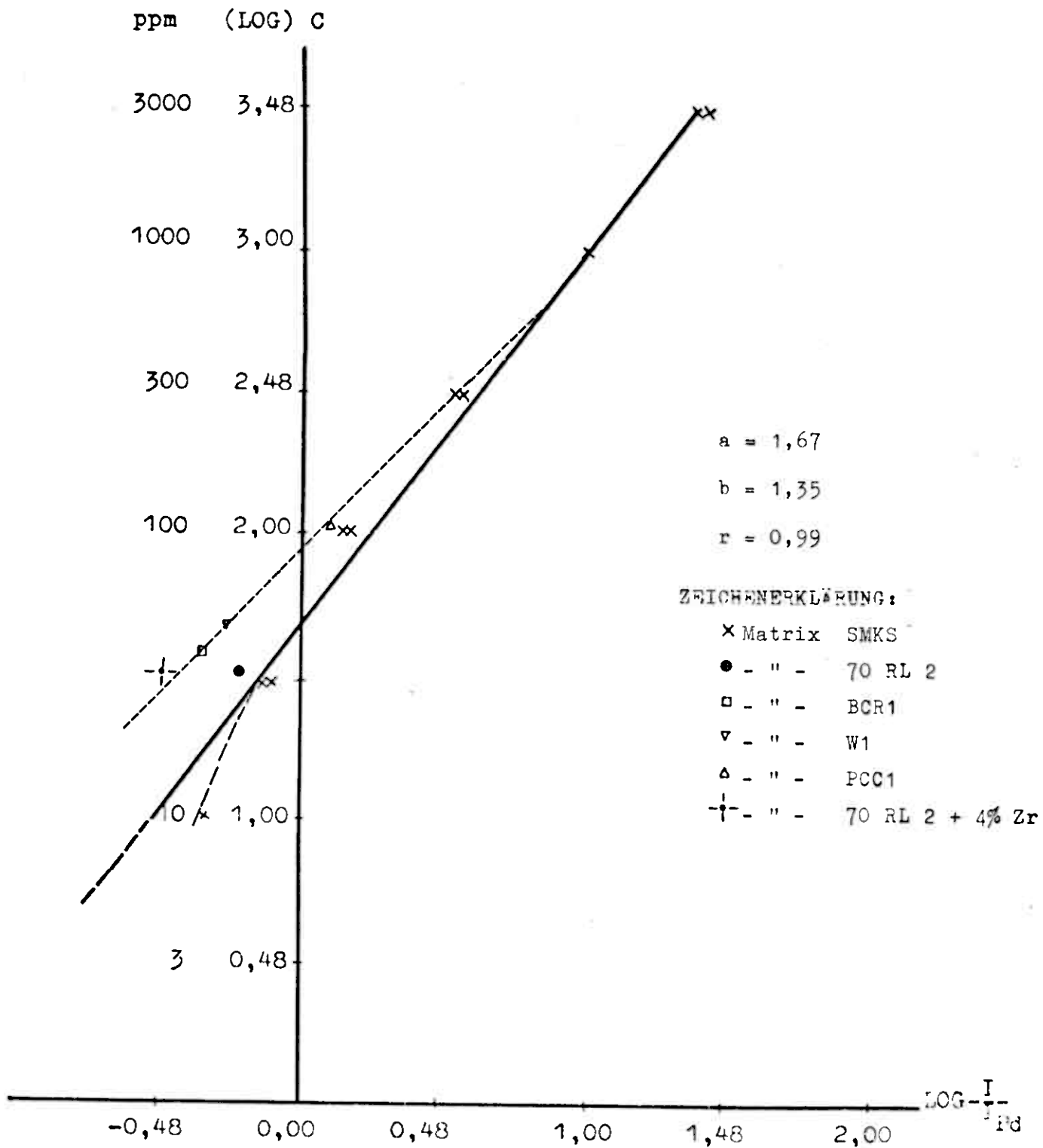


Abb. 12 : Haupteichkurve für Kobalt (Co)

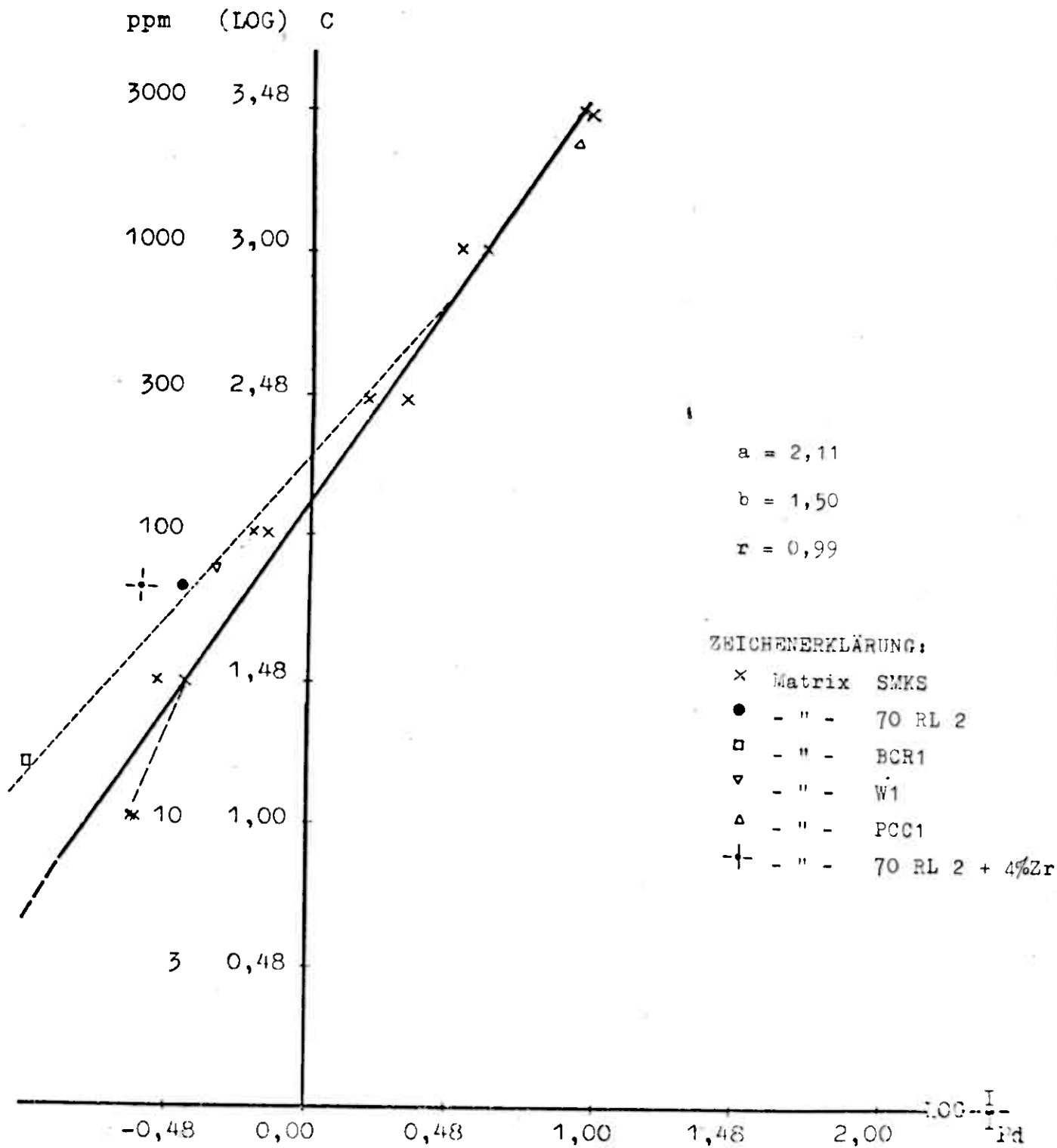


Abb. 13 : Haupteichkurve für Nickel (Ni)

Linie bei Eichmischungen in einer SMKS-Matrix etwa 125, wobei dieselbe Pd-Linie in den Untersuchungsproben bis auf einen Galvanometerausschlag von 35 heruntergehen kann.

5. Die mittels Haupteichkurven ermittelten Konzentrationen für Cu, Co und Ni in Standardproben weichen um den Faktor 1,7-2,3 von den entsprechenden theoretischen Konzentrationen ab, wobei gleichzeitig die errechneten Konzentrationen dieser Elemente mittels der Amphibolit-Eichkurve um den Faktor 5-6 größer sind (Tabelle 5).

Matrix	Theor. Wert nach FLANAGAN (1972) (ppm)			Ermittelter Wert nach SMKS-Eichkurven (ppm)			Ermittelter Wert nach Amphibolit-Eichkurven (ppm)		
	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
USGS-W-1	110	47	76	87	20	41	-	189	307
USGS-BCR-1	18,4	38	15,8	3,4	16	4	-	150	33
CRPG-GA	14	5	7	0,3	0	0	-	0	0
USGS-PCC-1	11,3	112	2339	1	65	3055	-	606	22712
70 RL 2	40	43	70	10	27	29	-	251	218
70 RL 2 + 4 Gew. %	40	43	70	4,5	10	17	-	92	127

TABELLE 5 : Konzentrationen von Cu, Co und Ni in Standardproben berechnet mittels Eichkurven unterschiedlicher Matrix

Aufgrund der oben genannten Tatsache und auch durch die Berechnung des Eigenanteils an Co und Ni in den Standardproben 70 RL 2 und Amphibolit konnte festgestellt werden, daß die errechneten Konzentrationen um den Faktor 4 größer sind, als die durch chemische Analysen bestimmten Gehalte dieser beiden Elemente.

Deshalb wurde auf die weitere Anwendung der Amphibolit-Eichkurve wegen wahrscheinlicher Mischungsfehler während der Eichreihenherstellung verzichtet.

Die Konzentrationen der internationalen Referenzproben (siehe auch Tabelle 5) sind auf den jeweiligen Haupteichkurven der zu bestimmenden Elemente aufgezeichnet, um die Verlängerung der Haupteichkurven für kleinere Gehalte zu zeigen (siehe hierzu Abbildungen 11, 12 und 13).

b) EINFLUSS VON ZIRKON IN DER MATRIX AUF KUPFER, KOBALT UND NICKEL, UNTERSUCHT AN DER STANDARDPROBE 70 RL 2

Zunächst wurde durch Zumischung von ZrO_2 in die Standardprobe 70 RL 2 eine 4 Gew.-%-ige Mischung von Zirkon hergestellt. Nach HARVEY (1947 S.115) ist zum Beispiel die Empfindlichkeit der Cu-Linie = $3247,5 \text{ \AA}$ in Graphit 0,002 dagegen in Zr 0,0003, also schlechter. Die Empfindlichkeit der Co-Linie = $3453,5 \text{ \AA}$ in Graphit ist 0,002, bei Anwesenheit von Zr 0,006 und damit unempfindlicher, siehe S.101. Für die Ni-Linie = $3050,8 \text{ \AA}$ ist die Empfindlichkeit in Graphit 0,0071 und in Zr 0,017, also schlechter (HARVEY S.185).

Man kann den gleichen Effekt auch für Titan in der Matrix beobachten.

Aufgrund der Beeinflussung der Empfindlichkeit von Cu, Co und Ni in der SMKS-Matrix durch hohe Zr- und Ti-Gehalte wird vermutet, daß die geringen Mengen von Cu, Co und Ni in den Standardproben in Bezug auf die Haupteichkurven durch die Anwesenheit dieser Schwermetalle entstanden sind. Dies konnte an der Probe 70 RL 2 und 70 RL 2 + 4 Gew.-% Zr deutlich gemacht werden (Tabelle 5).

Nach AHRENS & TAYLOR (1961) können solche Empfindlichkeitsverluste durch die Veränderung der Temperatur zwischen den Kohle-

elektroden während des Abbrandes bei der Anwesenheit von Schwerelementen in der Matrix verursacht werden.

4.8. PHOTOMETRISCHES AUSWERTUNGSVERFAHREN DER PHOTOPLATTE UND IHR EINFLUSS AUF DIE ELEMENTKONZENTRATION

4.8.1. MESSUNG DER ANALYSENLINIEN AM PHOTOMETER G II JENA

Zur Vorbereitung der Auswertung wurden von einem Eisenspektrum mehrere Tafeln mit den für eine Identifizierung gesuchter Spektrallinien notwendiger Analysenlinien hergestellt. Im späteren Verlauf der Untersuchung konnte wegen der erworbenen Erfahrung häufig auf die Anwendung dieser Tafeln verzichtet werden. Über die Auswahl der Analysenlinien sowie über die Einstellung des Photometers wurde bereits in den Abschnitten 4.5.1. und 4.4.4. ausführlich berichtet. Bei der Messung der Linien wurde zuerst die Linie auf der Projektionsfläche seitlich des Photometerspaltes und dann das Bild des Vorspaltes genau in der Photoplattenebene scharf eingestellt. Danach wurde die Linie parallel zum Spalt in die Öffnung des Photometerspaltes geführt. Es wurde darauf geachtet, daß das Bild des Vorspaltes genau parallel und symmetrisch zum Meßspalt liegt.

Nach der Nullpunktjustierung des Galvanometers wurde der Photzellenverschluß geöffnet und an einer unbelichteten Stelle der Photoplatte in unmittelbarer Nähe der Analysenlinie der Maximalausschlag eingestellt. Schließlich wurde das Bild der Linie langsam über den Spalt geführt und bei mehrmaligem Hin- und Herführen des Bildes der erreichte Minimalausschlag notiert. Für jedes Element wurde die Analysenlinie und deren Untergrund gemessen, um einen eventuell falschen Intensitätswert der Linie zu verhindern. Es war schwierig, den Untergrund gleich neben der Linie an einer geeigneten Stelle zu messen. Deshalb wurde der Mittelwert aus den Untergrundmessungen links und

einer Belichtungszeit von 5 sec auf der photographischen Platte aufgenommen. Der "7 S" hat den Vorteil, daß er bei einer bestimmten Drehzahl pro sec (in unserem Falle über 3000 Umdrehungen pro min.) einen kontinuierlichen, eichfreien Schwärzungsgrad bietet, der für alle Wellenlängen gleich groß ist. Nach dem Entwickeln der Photoplatte wurden einige unterschiedlich stark geschwärzten Linien des Spektrums in der Nähe der oben angegebenen Wellenlängen ausgesucht und ihre Schwärzung bei bekannten Lichtdurchlässigkeitsstufen des "7 S" durch die photometrische Messung ermittelt.

Beim Auftragen des S- bzw. W-Werte und der Intensität der Linien in einem Koordinatensystem erhielt man eine Kurvenschar gleicher Steigung, deren sorgfältige Verschachtelung ineinander die Schwärzungskurve bzw. "W-Gerade" der Photoplatte bei entsprechender Wellenlänge ergab.

Es hat sich herausgestellt, daß die Gradation [Neigungswinkel der Schwärzungskurve (γ) bzw. "W-Gerade" ($\bar{\gamma}$)] der Plattensorte 34 B 50 im Wellenlängenbereich von 3050 Å bis 3450 Å wellenlängenabhängig ist. Dies konnte anhand mehrerer Testplatten bei Abb.15 rekonstruiert werden.

Allein durch die Tatsache, daß man für die Erhaltung der Intensität einer Analysenlinie auf die entsprechende Gradation der Schwärzungskurve angewiesen ist (Abschnitt 3.8.4.) und bekanntlich die Schwärzungskurve einen S-förmigen Verlauf hat, ist man gezwungen, die Schwärzungskurve im Bereich niedriger Schwärzungswerte unter Benutzung der SEIDEL-Transformation [SEITH-RUTHARDT (1970)] zu einer Geraden zu strecken, damit eine lineare Beziehung zwischen $\log I$ und dem photometrischen Meßwert vorherrscht.

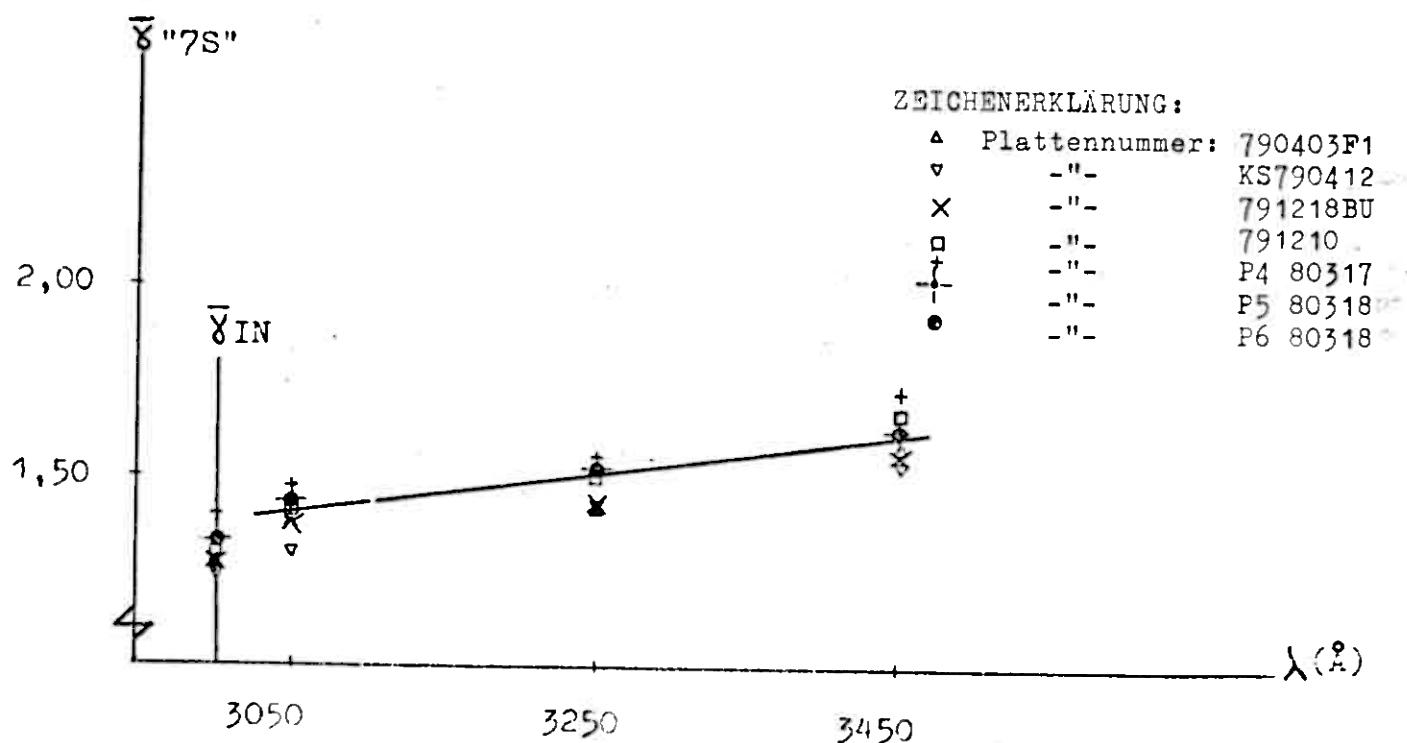


Abb. 15 : Die Wellenlängenabhängigkeit der Gradation bei einigen Platten

Die Verfolgung der genannten Gesetzmäßigkeiten für die Eigenschaften der Photoplatte hat bei der verwendeten Plattensorte gezeigt, daß die Streckung der Schwärzungskurve durch die W-Werte sehr weit nach unten geradlinig verläuft. Deshalb wurde die Gradation dieser sogenannten "W-Geraden" ($\bar{\gamma}$) für die Berechnung der Intensität der Analysenlinie benutzt und auf eine P-Transformation der W-Werte verzichtet. (Siehe dazu SCHROLL (1975) S.110)

4.8.3. ZUR GRADATION DER INTENSITÄTSNORMALEN UND DEREN ANWENDUNG BEI DER HALBQUANTITATIVEN SPEKTRALANALYSE

Das Aufnehmen des Fe-Spektrums auf jeder Photoplatte war wegen vielseitiger Einsatzmöglichkeiten unbedingt notwendig.

Zunächst diente das Fe-Spektrum zur Orientierung und Identifizierung der gesuchten Analysenlinien auf den Probespektren.

Als weitere Eigenschaft dieses Spektrums ist die Kontrolle der Empfindlichkeit der Photoplattensorte anzusehen.

Trotz exakter Einhaltung der Anregungsbedingungen und der Photoplattenbehandlung hat sich herausgestellt, daß die Photoplattenemulsion nicht immer gleich empfindlich war.

Für diesen Zweck wurden 14 Eisenlinien, bekannt als die Intensitätsnormalen im 20%-Bereich des Fe-Spektrums photometrisch gemessen. Nach ZAIDEL, et al. (1961 S.XXIV und 549) ist "die relative Intensität dieser Linien sehr wenig vom Charakter der Anregung in der Lichtquelle abhängig", deshalb können sie als Intensitätsmarken für die Bestimmung der "Photoplattenfehler" angewendet werden. Zur Bestimmung der Gradation der Intensitätsnormalen wurden die berechneten S- bzw. W-Werte von den 14 Eisenlinien und ihre entsprechenden, relativ konstanten Intensitäten in einem Koordinatensystem aufgetragen. Somit konnte die Gradation der Intensitätsnormalen durch die Messung des Anstiegswinkels ($\bar{\gamma}$ IN) im erlaubten Bereich der W-Geraden erhalten werden.

In der Anlage III a - III c ist die graphische Darstellung der Gradation der Intensitätsnormalen für die ausgewerteten Platten dargestellt. Das variierende Verhalten von $\bar{\gamma}$ IN durch unterschiedliche Empfindlichkeit der Plattensorte konnte durch die Veralterung der Entwicklerlösung, der Emulsion und durch die nicht ordnungsgemäße Aufbewahrung der Photoplatten erklärt werden.

Die Gradation von Intensitätsnormalen dient der Ermittlung der $\bar{\gamma}$ -Werte von Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å. Hierdurch wird eine Verringerung des systematischen Fehlers dieser Methodik erreicht. Um die $\bar{\gamma}$ -Werte zu berechnen wurde folgenderweise verfahren:

Zuerst wurden 7 Photoplatten, auf denen je ein Eisenspektrum im

Funken mit 10 sec Beleuchtungszeit und ein Eisenspektrum im Bogen mit 4 sec Beleuchtungszeit bei vorgeschalteten, rotierenden Siebenstufensektor aufgenommen war, in rhythmischen Zeitabständen (ca. alle 5 Monate) angefertigt. Die Platten wurden nach der Aufnahme sofort bei unterschiedlichen Temperaturen von 18, 20 und 24°C bzw. unterschiedlicher Entwicklungsdauer von 4, 5 und 6 Minuten in totaler Dunkelheit entwickelt (Siehe dazu die Arbeitsprotokolle dieser Photoplatten). Danach wurden die Photoplatten wie in Abschnitt 4.8.1. und 4.8.2. auf die vorher beschriebene Weise ausgewertet und die $\bar{\delta}$ -Werte bestimmt. Diese Werte wurden in einem Koordinatensystem gegen $\bar{\delta}$ -IN-Werte eingetragen. Hierbei zeigte sich eine lineare Beziehung zwischen $\bar{\delta}$ -IN-Werten und den $\bar{\delta}$ -Werten der Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å. Die lineare Regression der $\bar{\delta}$ "7 S" und $\bar{\delta}$ -IN-Werte von einzelnen Wellenlängen lieferten die Abb. 16.

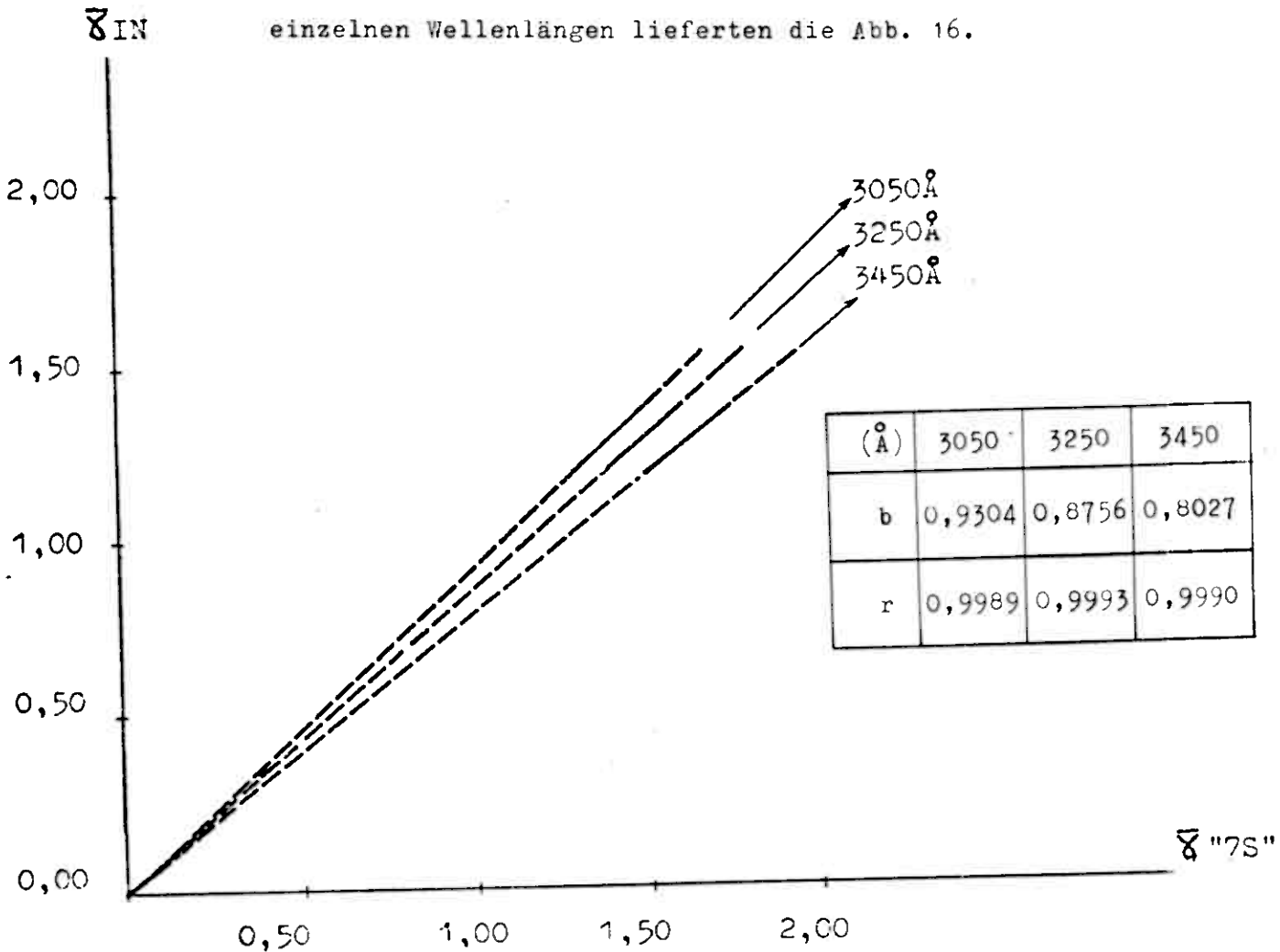


Abb. 16: Das Verhalten der Gradation der Intensitätsnormalen ($\bar{\delta}$ -IN) gegen die Gradation bei den Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å mit 7 Stufensektor ("7S") der verwendeten Spektralplatten

Diese lineare Abhängigkeit von $\bar{\gamma}$ "7 S" und $\bar{\gamma}$ IN machte die mit hohem finanziellen und zeitlichen Aufwand verbundene Aufnahme des Fe-Spektrums mit "7S" auf jeder Photoplatte überflüssig. Anhand der errechneten $\bar{\gamma}$ IN-Werte einer Platte war es recht einfach, die zugehörigen $\bar{\gamma}$ -Werte für die Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å auf der Abb.16 im durchgezogenen Teil der Geraden zu erhalten.

4.8.4. DIE BERECHNUNG DER ELEMENTKONZENTRATION (ppm)

Alle erforderlichen Operationen für die Berechnung der Konzentrationen der Elemente Co und Ni wurden durch das Programm "quant-Spektr-P10" am Rechner Comodore, Series 3001, Computer 3032 (Anlage IV) durchgeführt.

Für die Berechnung der Cu-Konzentrationen wurde der Rechner Texas Instruments, Typ TI Programmable 57 zu Hilfe genommen. Der Rechengang soll durch folgende Schritte verdeutlicht werden:

$A_0 = 200$ = Galvanometerausschlag an einer unbelichteten Stelle nahe der Analysenlinie,

$A_1 = a$ = Galvanometerausschlag aus der Schwärzung der Analysenlinie plus dem Untergrund im 100%- bzw. 20%-Bereich des jeweiligen Spektrums,

$A_{11} = b$ = Galvanometerausschlag aus dem gemittelten Untergrund neben der Analysenlinie im 100%- bzw 20%-Bereich des jeweiligen Spektrums,

$A_2 = c$ = Galvanometerausschlag aus der Schwärzung der Vergleichslinie plus dem Untergrund im 20%-Bereich des entsprechenden Spektrums,

$A_{22} = d$ = Galvanometerausschlag aus dem gemittelten Untergrund der Vergleichslinie im 20%-Bereich des entsprechenden Spektrums.

Aus den Beziehungen (3) und (9) ergeben sich denn folgende S- bzw. W-Werte:

S_1, S_{11}, S_2, S_{22} bzw. W_1, W_{11}, W_2 und W_{22}

Unter Berücksichtigung der nachstehenden Beziehung (13) wurde der $\bar{\gamma}$ -Wert für die Wellenlänge 3250 Å aus der Abbildung 16 direkt entnommen.

$$\bar{\gamma} - 3250 \text{ Å} = f(\bar{\gamma} - \text{IN}) = e \quad (13)$$

wobei

$\bar{\gamma} - 3250 \text{ Å} = e$ = die Gradation der W-transformierten "Geraden" für die Wellenlänge 3250 Å

$\bar{\gamma} - \text{IN}$ = die Gradation der W-transformierten "Geraden" für die Eisennormale

ist.

Weiterhin wurden Intensitäten der Messungen nach Formel (10) wie folgt ermittelt:

$$\frac{W_1}{e} = Y_g, \quad \frac{W_{11}}{e} = Y_h, \quad \frac{W_2}{e} = Y_i \quad \text{und} \quad \frac{W_{22}}{e} = Y_j$$

wobei

$Y_{(g,h,i,j)}$ = die log-relativen Intensitäten von vier Messungen

ist.

Nach einer Delogarithmierung der Y-Werte und Einsetzen in die Beziehung (11) konnten die relativen Intensitäten für Analysen- und Vergleichslinie berechnet werden. Die Berechnung geschieht folgendermaßen:

$$I_L = I_k - I_1 = m$$

$$I_V = I_n - I_o = p$$

wobei

$I_1 = m$ = die relative Intensität der Analysenlinie,

$I_v = p$ = die relative Intensität der Vergleichslinie,

$I_{(k,l,n,o)}$ = Werte, die durch die Delogarithmierung der
 $Y_{(g,h,i,j)}$ -Werte gebildet werden
ist.

Danach wurde das Verhältnis zwischen Analysenlinie und Vergleichslinie nach Formel (12) gebildet:

$$\Delta Y = \log \frac{m}{p} = q$$

Schließlich wurde für den q-Wert auf der Kupfer-Hauptteichkurve die entsprechende log-Konzentration ($\log C$) ermittelt, dessen numerischer Wert der Konzentration des Kupfers entspricht.

Die Gradation der W-transformierten "Geraden" von allen ausgewerteten Platten ist in der Anlage V wiedergegeben.

5. STATISTISCHE BETRACHTUNG DER GEOCHEMISCHEN ANALYSEN

Die erhaltenen geochemischen Daten wurden durch statistische Methoden ausgewertet, um die untersuchten Schwermineralkonzentratione mathematisch zu analysieren. Mit Hilfe dieser statistischen Methoden wurde die Verteilung der Elemente in den Schwermineralkonzentrationen sowie ihr Korrelationsverhalten untereinander behandelt.

Folgende statistische Methoden wurden angewandt:

a) Erstellung von Häufigkeitsverteilungen:

Die Zusammenfassung der geochemischen Daten in Form von Histogrammen macht es möglich, die Abweichung von der Normalverteilung schnell zu erfassen und somit die anomalen Schwerelementgehalte schnell zu diagnostizieren.

b) Aufstellung von Summenhäufigkeiten:

Diese Untersuchungen ermöglichen, die Schwerelementgehalte der einzelnen Proben als Untergrundwerte, Schwellenwerte oder Anomaliewerte zu definieren.

c) Berechnung der Korrelationskoeffizienten:

Die Berechnung und die Bewertung von linearen Korrelationskoeffizienten geben Informationen über die genetischen Zusammenhänge und geochemische Zugehörigkeit von Schwerelementkonzentrationen in fest umrissenen Gebieten oder stratigraphischen Einheiten.

5.1. ERSTELLUNG VON HÄUFIGKEITSVERTEILUNGEN

Die Aufstellung von Histogrammen ermöglicht die übersichtliche Darstellung von Daten. Nach THIERGÄRTNER (1968) vergleicht man bei der Interpretation geochemischer Daten die Verteilungsfunktion empirisch gefundener Datenverteilungen mit theoretischen Verteilungsfunktionen wie Normal- und log-Verteilungen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Datenverteilungen auf ihre Ab-

weichung von Normalverteilungen nach MARSAL (1967), SACHS (1978) und THIERGÄRTNER (1968) untersucht.

Die Klassenbreiten eines Histogramms mit arithmetisch geteilter Abszisse wurden durch einige Testergebnisse gewählt. Die Klassenzahl KZ des Histogramms wurde nach folgender Formel von STRAUCH (siehe HILMER, 1972) errechnet:

$$KZ = \frac{\lg n}{\lg 2} + 1 \quad (14)$$

wobei

n = Anzahl der Proben

ist.

Um eine optimale Klassenzahl bzw. Klassenbreite zu erhalten, wurden so viele Test-Diagramme aufgestellt, bis die Zahl der Klassen den mathematisch berechneten Werten möglichst annähert war.

5.2. AUFSTELLUNG VON SUMMENHÄUFIGKEITEN

Durch die Darstellung von Summenhäufigkeiten ist es möglich, die Form einer Verteilung und ihrer Ähnlichkeit mit theoretischen Verteilungsfunktionen zu erkennen. Beim Eintragen von Häufigkeitssummen in ein Wahrscheinlichkeitsnetz mit einer normalgeteilten Abszisse und mit einer nach dem GAUSS'schen Integral geteilten Ordinate, entstehen Geraden, die an mehreren Stellen Knickpunkte aufweisen können. Nach TENNANT & WHITE (1959) stellen die linearen Abschnitte zwischen den Knickpunkten die Untergrund-, Schwellen- oder Anomaliepopulation dar, wobei der Untergrund als spezifische Grundkonzentration eines Elementes in einer bestimmten Gesteinsprobe außerhalb mineralisierter Gebiete zu bezeichnen ist.

HAWKES & WEBB (1962) verwenden die Bezeichnung Schwellenwert bei einem Mineralvorkommen dann, wenn der Untergrundwert in Abhängig-

keit vom Vererzungstyp eine obere Oszillationsgrenze erreicht hat. Schließlich werden die Gehalte über den Schwellenwert als Anomaliewerte gedeutet, deren Ansprache um so sicherer ist, je höher diese Werte über dem Schwellenwertbereich liegen.

Der Schnittpunkt zwischen Summenhäufigkeitskurve und 50%-Linie des Wahrscheinlichkeitsnetzes gibt auf der Abszisse den Medianwert der Verteilung in ppm an, welcher bei Normalverteilungen mit dem arithmetischen Mittel übereinstimmt.

5.3. BERECHNUNG LINEARER KORRELATIONSKOEFFIZIENTEN

Für eine lagerstättenkundliche Prospektion ist die Berechnung von linearen Korrelationskoeffizienten von Schwermetallkonzentrationen von großer Bedeutung. Der Korrelationskoeffizient drückt den Grad der Abhängigkeit zweier Eigenschaften (Elemente) innerhalb einer Menge (Gesteinsprobe) aus.

Der Korrelationskoeffizient kann Werte zwischen +1 und -1 annehmen. Der Idealwert +1 kommt dann zustande, wenn die Gehalte zweier Elemente linear zunehmen.

Der Wert -1 ergibt sich, wenn bei steigendem Anteil des einen Elementes die Gehalte am anderen Element proportional abnehmen.

Der Wert 0 ergibt sich dann, wenn zwischen den Gehalten der zwei betrachteten Elemente überhaupt keine Abhängigkeit besteht.

Die linearen Korrelationskoeffizienten wurden nach unten stehenden Formeln mit einem Taschenrechner HP-41 C berechnet

$$r = \mu / s_X \cdot s_Y \quad (15)$$

$$s_X, s_Y = \sqrt{s^2} \quad (16)$$

$$s_X^2 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2}{N} - \bar{X}^2 \quad (17)$$

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N} \quad (6)$$

$$\mu = m \cdot s_X \quad (18)$$

$$Y = mX + b \quad (19)$$

$$m = \frac{\frac{\sum_{i=1}^N X_i Y_i}{N} - \bar{X} \cdot \bar{Y}}{s_X^2} \quad (20)$$

$$r = ms_X^2 / s_X \cdot s_Y \quad (21)$$

$$r = m \cdot s_X / s_Y \quad (22)$$

wobei

r = Korrelationskoeffizient

μ = Kovarianz

s_X und s_Y = Standardabweichung der Randverteilungen

X und Y = die Werte zweier zu untersuchender Verteilungen

\bar{X} = arithmetischer Mittelwert der Verteilung

N = Anzahl der Werte der Verteilung

m = Steigung der Regressionsgeraden zwischen den Wertepaaren der Anzahl N

ist.

5.4. DARSTELLUNG DER ERGEBNISSE

5.4.1. KUPFER, KOBALT UND NICKEL IN DEN SCHWERMINERALKONZENTRATEN

Die Häufigkeitsverteilungen von Kupfer, Kobalt und Nickel sind in den Abbildungen 17, 19 und 21 zusammengestellt.

Aus diesen Abbildungen ist zu ersehen, daß in den 209 Schwermineralkonzentrationen bei den Elementen Kupfer, Kobalt und Nickel jeweils eine normal verteilte Population zugrunde liegt.

Aus den Häufigkeitssummenkurven in den Abbildungen 18, 20 und 22 lassen sich die Grenzwerte für Untergrund, Schwelle und Anomalien herleiten.

Die obere Grenze des Untergrundwertes liegt bei Kupfer in den Schwermineralkonzentraten nahezu um die Hälfte niedriger als bei Kobalt und Nickel.

Die Grenzen für die Untergrundwerte bei Kobalt und Nickel sind etwa gleich.

Die Tabelle 6 zeigt neben Maximalwerten, Mittelwerten, Medianen und Standardabweichungen, die Untergrund -, Schwellen - und Anomaliegrenzen für die einzelnen Elemente in den untersuchten Proben.

Element	Max-Wert	Mittelwert	Median	Standard-abweichung	U	S	A
Cu	52	7	8	7	13	13-46	46
Co	195	25	27	17	38	38-78	78
Ni	172	19	19	15	35	35-35	45

TABELLE 6 : Statistisch ermittelte Daten für Cu, Co und Ni in den untersuchten Schwermineralkonzentraten

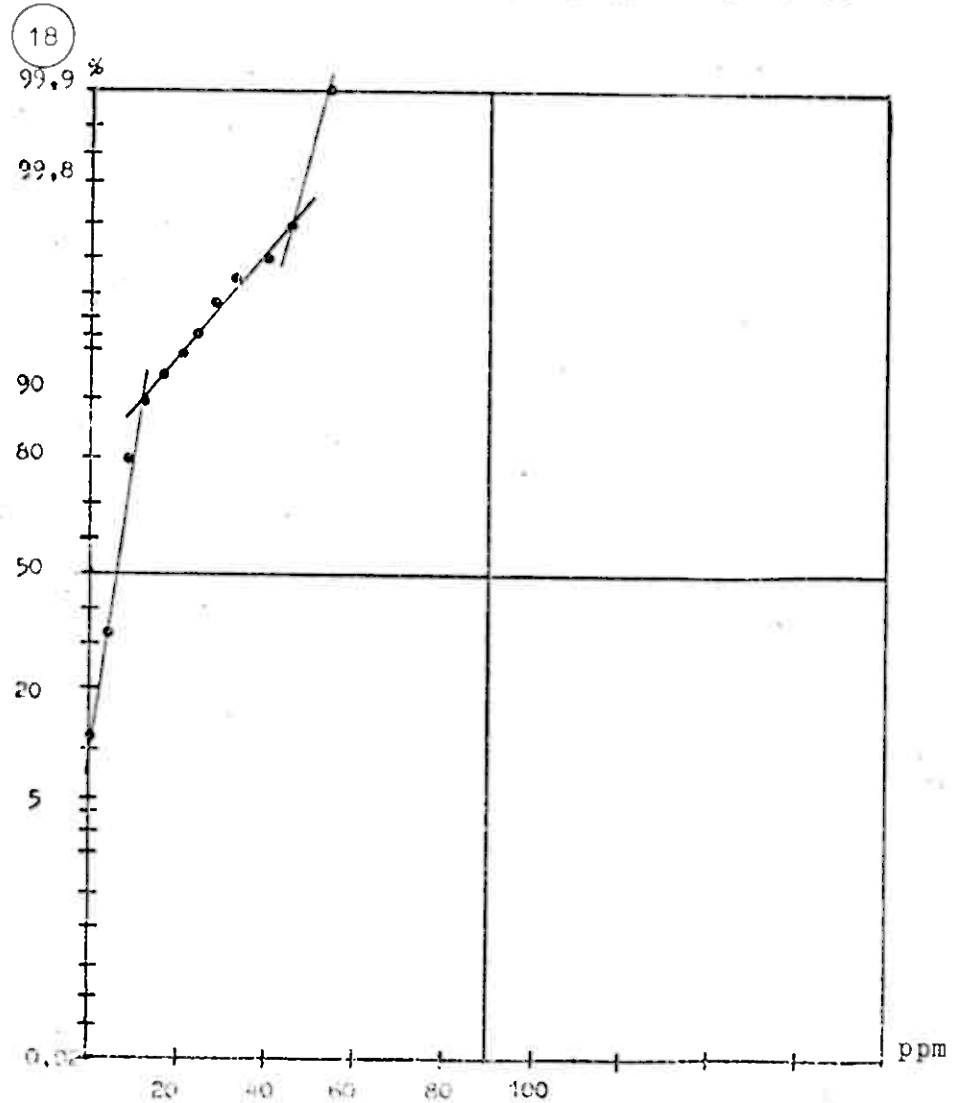
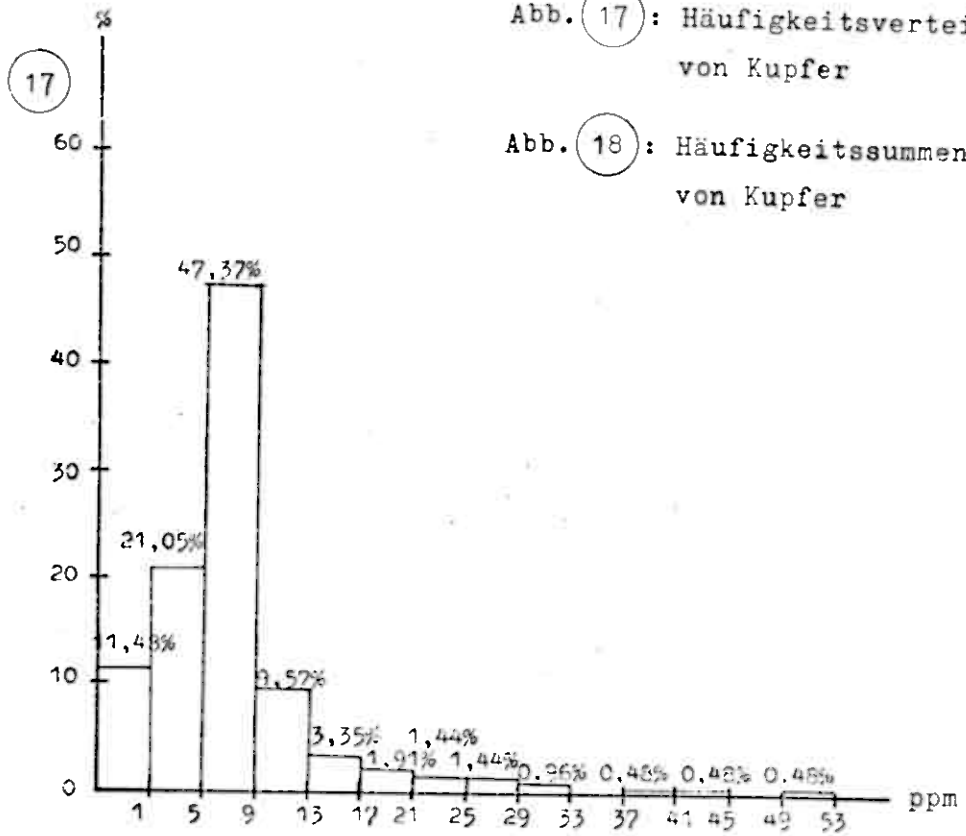
Alle Angaben sind in ppm zu verstehen

Zeichenerklärung : U = Untergrund
S = Schwelle
A = Anomalie

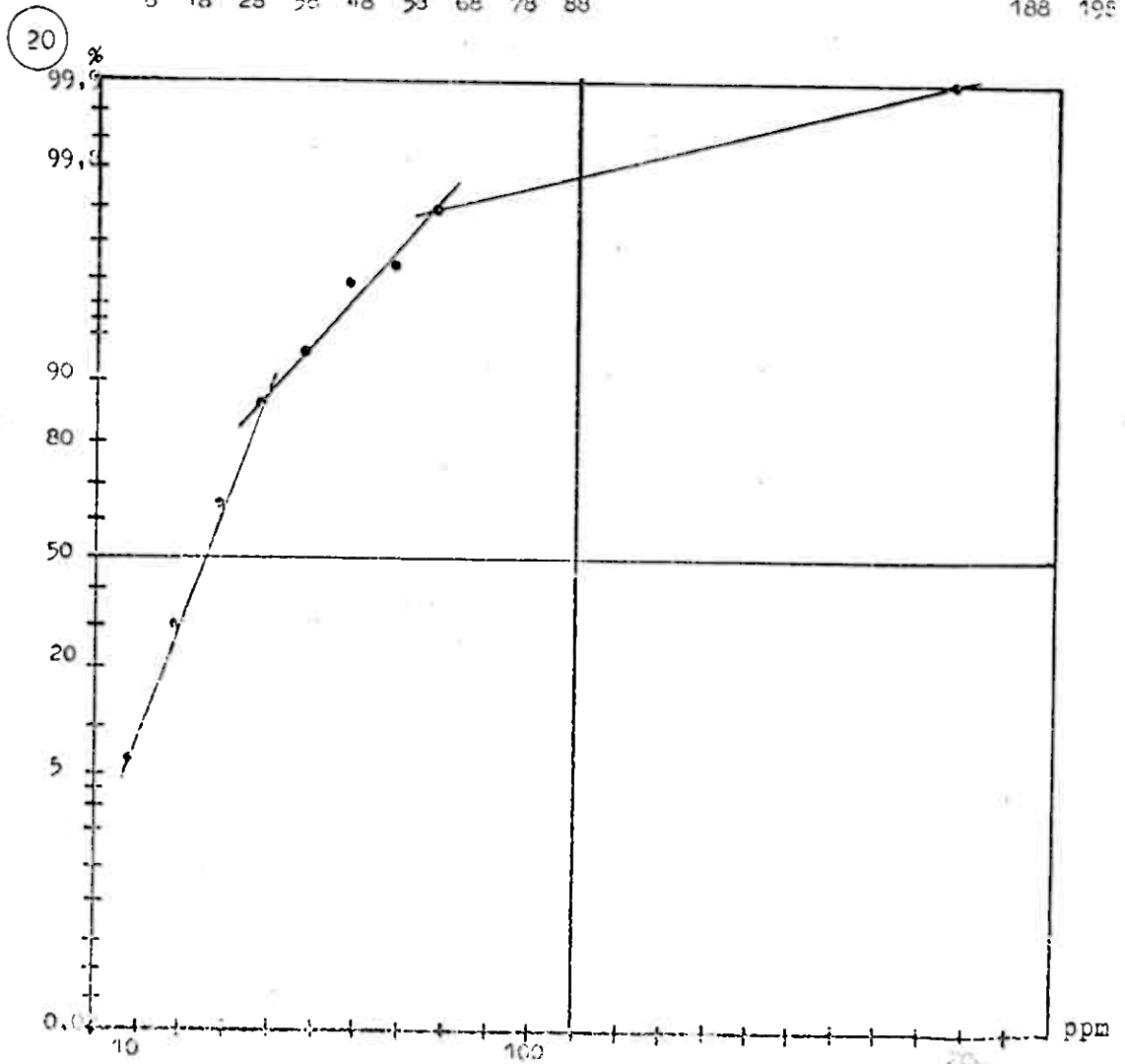
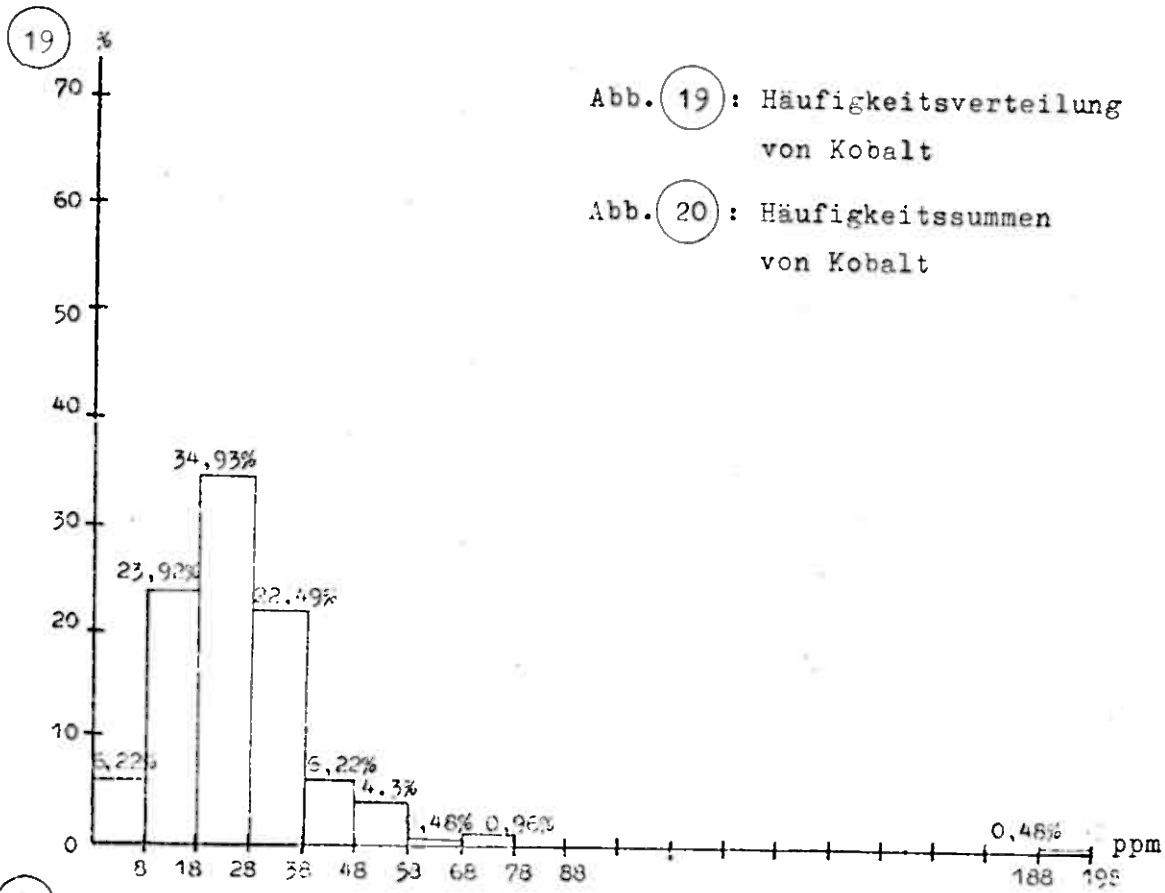
Cu

Abb. 17: Häufigkeitsverteilung
von Kupfer

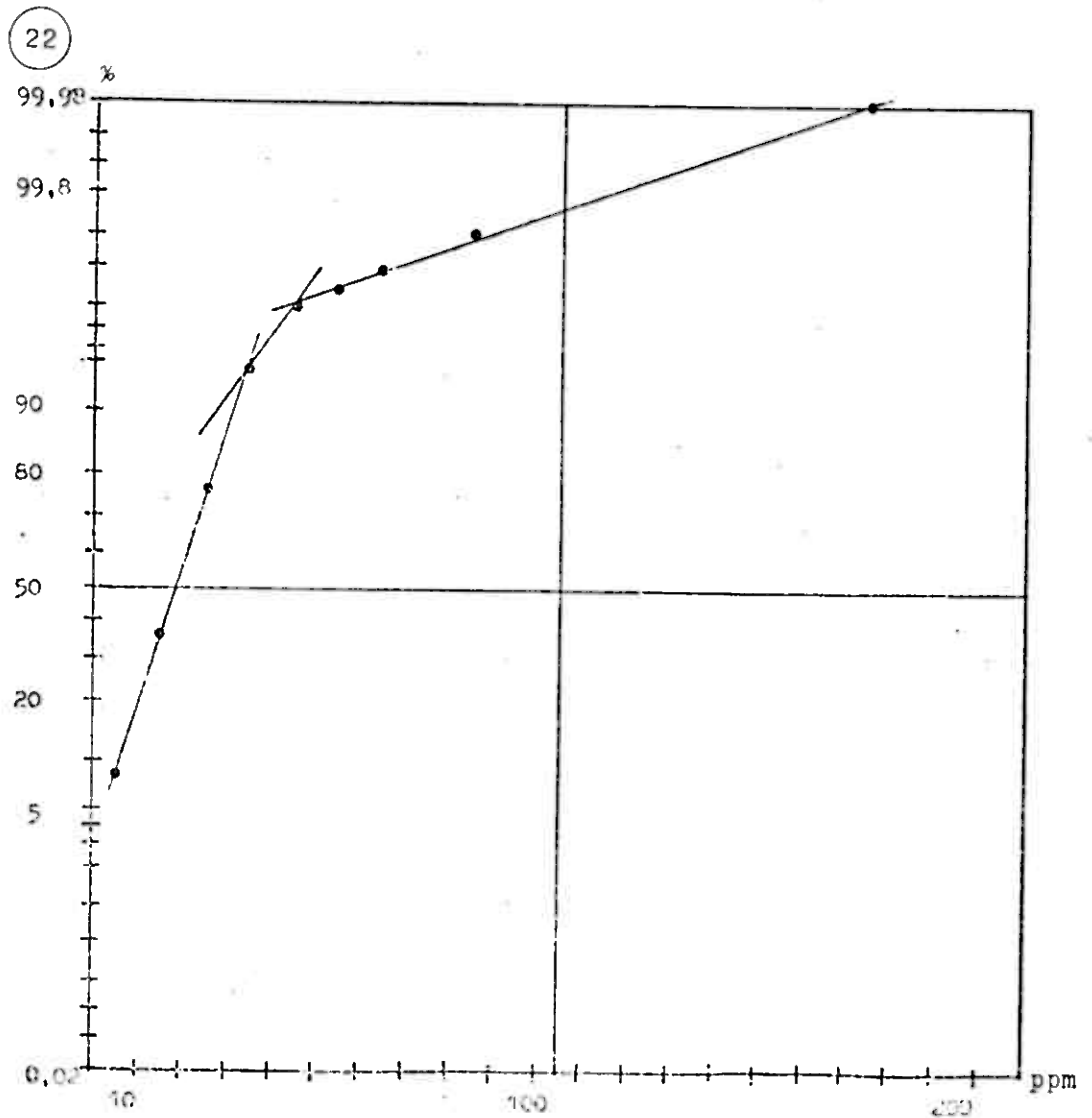
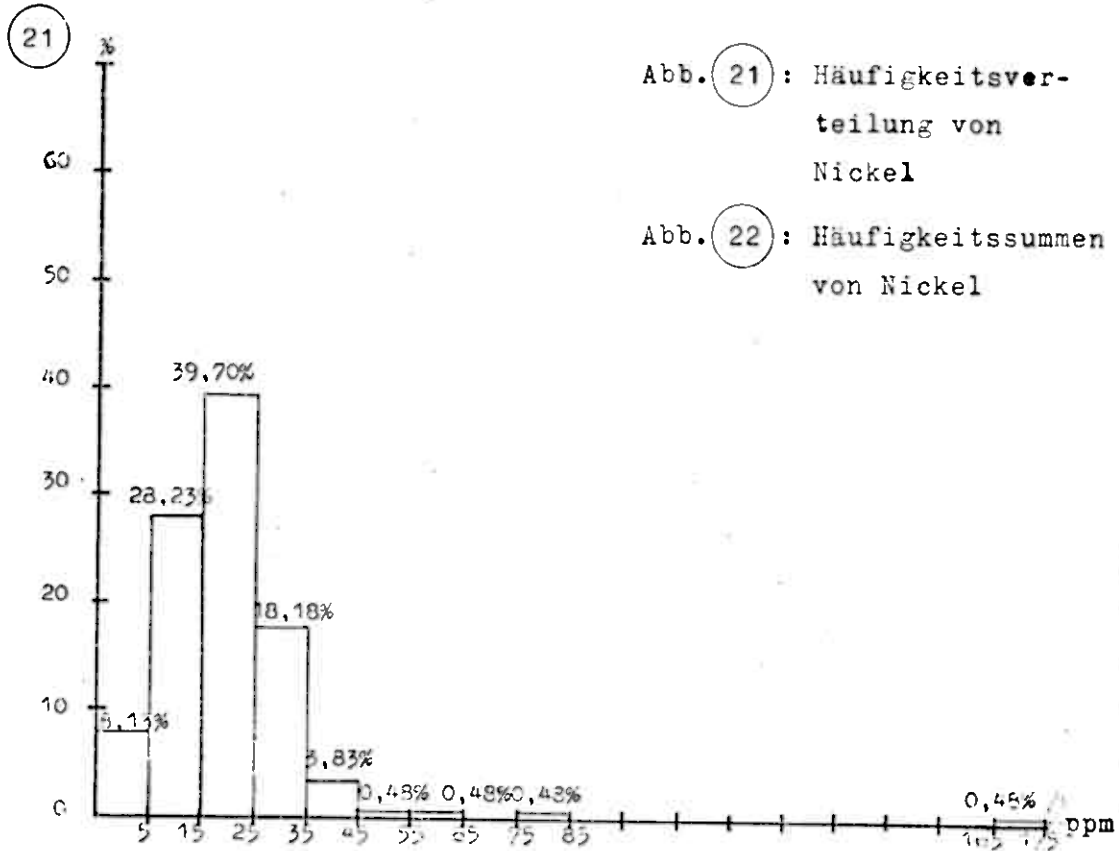
Abb. 18: Häufigkeitssummen
von Kupfer



Co



Ni



Die Mittelwerte für alle diese drei Elemente zeigen eine relative Übereinstimmung mit den Medianen.

Die ermittelten Anomaliegrenzen sind wegen der sehr schwach ausgeprägten Schwellenbereiche in den untersuchten Schwermineralkonzentraten statistisch nicht gesichert.

Korrelationen zwischen den Elementen Cu, Co und Ni wurden sowohl graphisch als auch rechnerisch ermittelt. Die zeichnerischen Resultate sind in den Abbildungen 23, 24 und 25 dargestellt, die rechnerisch ermittelten Zahlenwerte in Tabelle 7 .

O	Cu	Co	Ni
Cu	0	0,08	0,19
Co	0,08	0	0,24
Ni	0,19	0,24	0

TABELLE 7 :
Korrelationskoeffizienten r
von Cu, Co und Ni

Aus beiden Darstellungen ging hervor, daß bei den Elementenpaaren Cu/Co, Cu/Ni und Ni/Co keine Korrelation bestand.

In den Anlagen VI a bis VI c sind die Gesamtgehalte der Elemente Kupfer, Kobalt und Nickel in den Schwermineralkonzentraten am jeweiligen Probenahmepunkt in den zugehörigen geochemischen Karten eingetragen. Die Symbolik entspricht den statistisch ermittelten Werten für Nachweisgrenze, Untergrund, Schwellenwert und Anomalie.

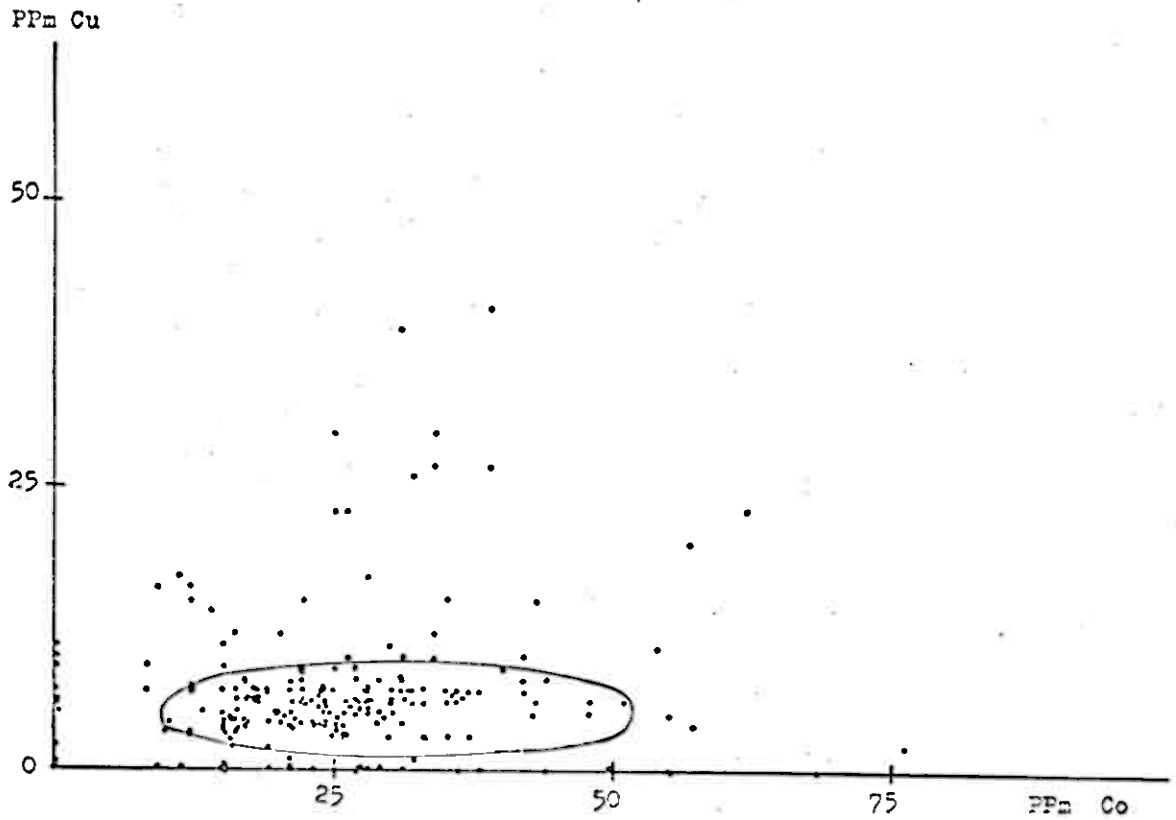


Abb. 23 : Korrelationsdiagramm der Cu- und Co-Werte
in den Schwermineralen aus SW-Norwegen

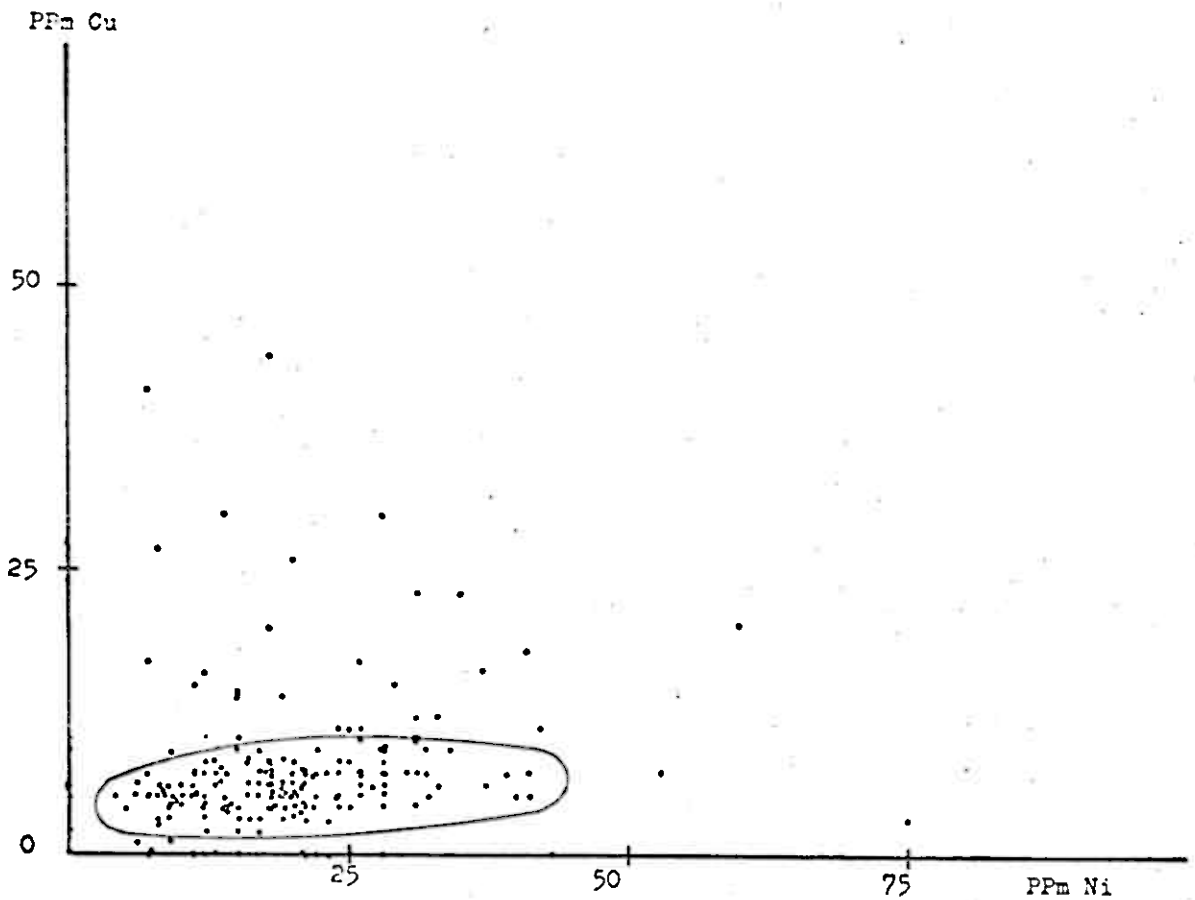


Abb. 24 : Korrelationsdiagramm der Cu- und Ni-Werte
in den Schwermineralen aus SW-Norwegen

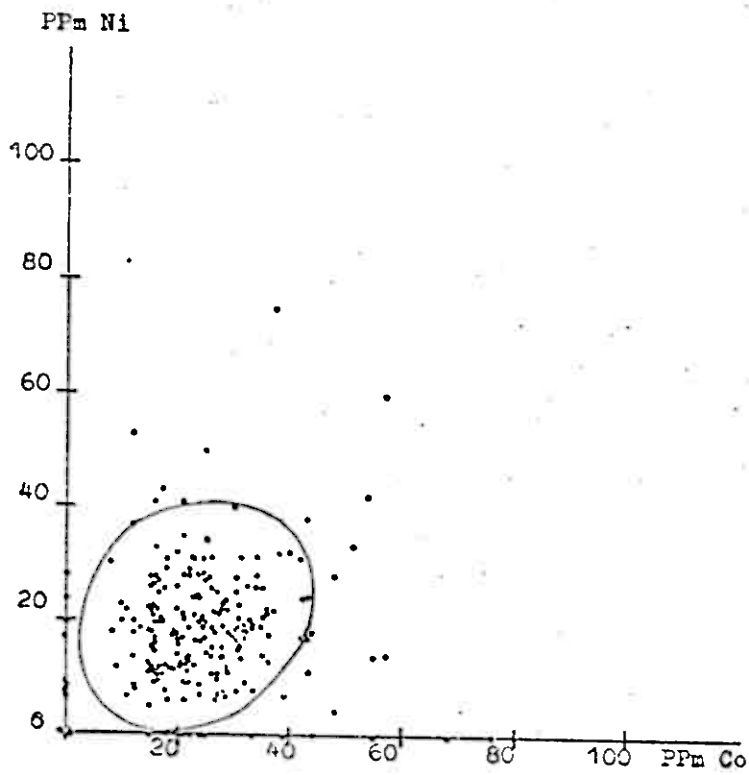


Abb. 25 : Korrelationsdiagramm der Ni- und Co-Werte
in den Schwermineralen aus SW-Norwegen

6. DISKUSSION UND DEUTUNG DER ERGEBNISSE

Die hier vorgelegten Untersuchungen beschränken sich auf die spektrochemische Analyse von Schwermineralkonzentraten. Im folgenden Kapitel wird versucht, aus diesen Analysendaten brauchbare geochemische Rückschlüsse zu ziehen.

6.1. SPEKTROCHEMISCHE SCHWERMINERALANALYSE

Zur Bestimmung von Haupt - und Spurenelementen in 209 untersuchten Schwermineralkonzentratproben aus dem Gebiet Sirdalen SW-Norwegen wurde das spektralanalytische Verfahren angewendet. Dieses Verfahren hat im Vergleich zu anderen Methoden den Vorteil, daß man in kurzer Zeit mehrere Elemente nebeneinander qualitativ und quantitativ bestimmen kann.

Bei photographischen Methoden bestimmt man die Lichtintensitäten durch Messung der Schwärzungen der photographischen Schicht und deren Schwärzungskurven. Man muß also die Beziehung (10) in Abschnitt 4.7.4. immer berücksichtigen. Allgemein wird bei der Verwendung einer bestimmten Plattensorte erwartet, daß durch konstante Behandlung der Photoplatte beim Entwicklungsprozess immer die gleiche Schwärzungskurve für eine bestimmte Wellenlänge erreicht wird. Die Untersuchungen an 40 Photoplaten der Sorte 34 B 50 (Anlage V) haben gezeigt, daß die Forderung nach gleichbleibender Gradation der einzelnen Wellenlängen nicht exakt erfüllt werden kann. DEHIO et al. (1947) sehen die Ursache solcher "Empfindlichkeitsschwankungen" einer Plattensorte in der mangelnden Sorgfalt bei der Plattenbehandlung sowie in angeblich noch ungeklärten Mängeln der Plattensorten. Für die inkonstanten Eigenschaften der in der Anlage V aufgeführten Photoplaten können folgende physiko-chemische Prozesse verantwortlich gemacht werden :

- die Lagerung der Platten
- die Alterung der Platten
- die Alterung der Rodinallösung
- die Alterung der Fixierlösung
- die variierende Raum- und Plattentemperatur während der Belichtungszeit in verschiedenen Jahreszeiten

- die ungleichmäßigen Schwenkbewegungen der Entwicklerschale während der Entwicklung

Dies alles bedeutet, daß bei der spektralanalytischen Bestimmung einer großen Anzahl von Proben innerhalb eines längeren Zeitraumes neben der in Abschnitt 4.4.3. erläuterten Entwicklungsbedingungen auf die oben angeführten Effekte zu achten ist, um den hierdurch eventuell verursachten Analysenfehler möglichst klein zu halten.

Die bisher gewonnenen Erfahrungen über den benutzten Kohlebogen, sowie die Wahl der in Abschnitt 4.1.1. erwähnten Kohleelektroden zeigen eine hohe Nachweisempfindlichkeit für die analysierten Elemente an.

Leider stören im Kohlelichtbogen die Banden (vor allem die Cyanbanden im Bereich zwischen 3500 und 4600 Å) den Nachweis einiger Elemente wie Ba, Cr, K, La, Mo, Mn, Rb, Sr, Ti, U, W. Diese Banden kann man aber nach AHRENS & TAYLOR (1961) und MÖNKE (1962) auf verschiedene Weise wie z.B. durch Puffern des Lichtbogens mit Alkalisalzen oder durch Abbrand in einer Stickstoff-freien Atmosphäre beseitigen. Im vorliegenden Falle könnte jedoch wegen der vorhandenen apparativen und zeitlichen Gegebenheiten von diesem Verfahren nicht Gebrauch gemacht werden.

Von besonderer Bedeutung für die Aufgabenstellung ist die in Abschnitt 4.5. durchgeführte spektrochemische Übersichtsanalyse. Dieser rein qualitative Nachweis der in den untersuchten Proben vorhandenen Elemente kann für die schnelle geologische Erkundung wichtig sein. Er ist bedeutend, wenn ein sehr wertvolles Element, z.B. Au nachgewiesen wird oder wenn die Verbreitung spezifisch wichtiger Spurenelemente (Leitelemente) in einer bzw. in mehreren geologischen Einheiten bestimmt

wird. Unbedeutend dagegen ist z.B. die Bestimmung von Hauptbestandteilen einer Probe. Aus einem Verteilungsdiagramm für Zr- und Ti-Gehalte (Abb. 9) in 209 qualitativ analysierten Schwermineralkonzentraten geht hervor, daß die Verteilung dieser beiden Elemente in den meisten Proben unterschiedlich ist. Diese Feststellung ist aufgrund der in Kapitel 3 behandelten, unterschiedlichen, petrologischen Charaktere der Gesteine zwar geochemisch wenig aussagefähig aber methodisch ein interessantes Ergebnis. Man kann nämlich den Gehalt eines Elementes bis ca. 15% in kürzester Zeit mit einer $\pm 50\%$ -igen Fehlergrenze bestimmen. Erfahrungsgemäß wird bei immer geringer werdender Elementkonzentration und der damit verbundenen Aufhebung von Selbstabsorption der Analysenlinie die Genauigkeit dieser Methode durch visuelle Abschätzung erheblich größer als angegeben.

Um die Ergebnisse der qualitativen Analyse von 209 Schwermineralkonzentraten für Kupfer, Kobalt und Nickel in einem Konzentrationsbereich von 0,0001 - 1% ergänzen und verschärfen zu können, wurde nachfolgend die halbquantitative Spektralanalyse ausgeführt.

Während BEINTEMMA & KROONEN (1954) für die halbquantitative Spektralanalyse von Nichtleitern mit einer Standardabweichung von 10% - 20% zufriedenstellen, gibt MÖNKE (1962) die Standardabweichung bei der Analyse von Silikaten mit 10% - 50% an. Wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, betragen die relativen Standardabweichungen aus je 10 - 12 Messungen in der vorliegenden Arbeit für Cu = $\pm 20\%$, für Co = $\pm 20\%$ und für Ni = $\pm 22\%$.

Bei einer 95%-igen Sicherheitsgrenze fallen die ermittelten Standardabweichungen somit klar in den von BEINTEMMA & KROONEN geforderten Bereich. Höhere Genauigkeitsansprüche werden von

Seiten der Geochemie an die analytischen Methoden im Spurenelementbereich nicht gestellt.

Die Nachweisgrenzen von Kupfer, Kobalt und Nickel sind durch die Verlängerung der jeweiligen Haupteichkurve bis zu dem Meßpunkt $\log I_G$ (siehe Anlage II) erhalten worden.

Diese durch Extrapolation der Haupteichkurven erhaltenen Werte zeigen erstaunlicher Weise mit den Angaben von SCHROLL (1975) und AHRENS & TAYLOR (1961) in der Tabelle 8 gewisse Ähnlichkeiten und große Übereinstimmung.

Element	nach AHRENS & TAYLOR (1961) in ppm	nach SCHROLL (1975) in ppm	nach eigenen Ergebnissen in ppm
Cu	0,5	0,1	1
Co	10	2	8
Ni	5	1	5

Tabelle 8 : Die Nachweisgrenzen für Cu, Co und Ni von pulverförmigen Materialien nach der Gleichstrom-Kohlebogenmethode

Die besseren Nachweisgrenzen von SCHROLL können nur durch die Verbesserung der optischen Eigenschaften der Gitterspektrographen, durch unterschiedliche spektrochemische Methoden und durch die Vermehrung der Probenmenge erklärt werden.

Die grundsätzliche Forderung nach maximalem "spektralen Gleichgewicht" zwischen den natürlichen Analysensubstanzen, der künstlich hergestellten Grundsubstanz (Matrix) sowie der aus den Oxiden erhaltenen Eichmischungen konnte auch in diesen Untersuchungen ähnlich wie bei SCHRÖN (1964) durch Sintern

bei 1100°C im Graphittiegel erreicht werden. Die röntgenographische Kontrolle mit der diffraktometrischen Methode ergibt für die natürliche Schwermineralkonzentrate und für die im Verhältnis der petrochemisch ermittelten Schwermineralzusammensetzung zusammengemischten spektralreinsten Oxide nach jeweiliger Sinterung große Ähnlichkeit der vorliegenden Phasen; auch die Spektralaufnahmen waren annähernd identisch.

Die Wahl des Palladiums als Vergleichselement mit einer Konzentration von 0,02 Gew% erwies sich als besonders gut.

Es zeichnen sich durch die störungsfrei gut meßbare Analyselinie im 20%-Bereich des Spektrums meist vergleichbare Schwärzungswerte wie die zu analysierende Elementlinie ab.

Das zugemischte Pd-Salz $(\text{NH}_3)_4 \text{Pd} (\text{NO}_3)_2$ ist nach SCHROLL (1975) ein "Bläserstoff". Die Anwendung dieses Salzes beschleunigt die thermochemischen Prozesse in der Kohlebogenanalyse.

Da die Verflüchtigung der verschiedenen Elemente nicht genau parallel zu der des als Vergleichselement verwendeten Palladiums verläuft (siehe dazu AHRENS & TAYLOR (1961) Seite 184) ist es notwendig, die Maßnahmen zur Unterdrückung der stufenweisen Verdampfung mit dem Prinzip der totalen Energie zu kombinieren und also die Belichtung (3 min.) fortzusetzen bis die Probe vollständig verflüchtigt ist.

Für die Spurenanalyse ist es von Wichtigkeit, daß man anstelle von Schwärzungsunterschieden ΔS die Intensitätsverhältnisse ΔY mißt. Es ist aber auch nützlich eine Untergrundkorrektur anzubringen, besonders bei den schwächeren Linien.

Untersuchte Elemente mit einer größeren Konzentration verursachen einen unangenehmen Untergrund neben der Linie im Spektrum, dessen Berücksichtigung wegen der Berechnung des

tatsächlichen Intensitätswertes der Linie unvermeidbar ist. In Anlehnung an die Methode der homologen Linienpaare von GERLACH und SCHWEITZER (angeführt in SEITH-RUTHARDT 1970) versucht man die Intensitätsschwankungen der Analysenlinie durch Anwendung eines Vergleichselementes (innerer Standard) zu eliminieren. Deshalb ist die Bildung eines Intensitätsverhältnisses zur Beseitigung der systematischen Fehler unbedingt notwendig.

Die Kenntnis über die Gradation der einzelnen Wellenlängen erfolgt durch die Aufnahme eines Fe-Spektrums auf jeder Platte. Dabei muß der rotierende "7S" vor dem Spalt eingeschaltet sein. Die photometrische Auswertung der einzelnen Stufen und die Eintragung des jeweiligen Schwärzungswertes gegen die zugehörige konstante log-Intensität ergibt den Verlauf der Schwärzungskurven. Durch die mögliche Ausrichtung der Schwärzungskurve nach MORELLO (1955) sollte sich eine bessere Schwärzungsgerade ergeben, wobei die Anwendung der von MORELLO gegebenen mathematischen Funktion mit unverhältnismäßig großem Zeitaufwand verbunden ist. Man kann anhand der in Abschnitt 4.7.4. beschriebenen Beziehung (9) leicht annähernd eine Gerade erhalten, deren praktische Anwendung besonders schnell zum befriedigenden Resultat führt. Diese Gerade dient zur Ermittlung der ΔY -Werte der Analysen- bzw. Vergleichslineie, wobei die genannten ΔY -Werte in Beziehung zum Logarithmus der Konzentration der betreffenden Analyselemente gebracht werden.

Zur Festlegung und Kontrolle der Kupfer-, Kobalt- und Nickel-Hauptteichkurven wurden verschiedene Proben von international bekannten Standards verwendet. Im Abschnitt 4.7.5. wird ausführlich darauf hingewiesen, daß eine Veränderung der Matrix, auch in geringem Maße, die Ergebnisse einer Methode gewaltig

verunsichert. Die ermittelten Konzentrationen für Cu, Co und Ni aus sechs Standardproben in Tabelle 5 machen es deutlich, daß die Gehaltsänderungen matrixspezifisch sind. Während Kobalt und Nickel einen annähernd gleichen Variationsfaktor haben, besitzt Kupfer einen wesentlich schlechteren Variationsfaktor. Demzufolge und aufgrund der starken Extrapolation der Kupfer-Hauptteichkurve wird es verständlich, daß trotz starker Verdünnung der Analysensubstanz mit Graphitpulver wegen des spektrochemisch leicht flüchtigen Charakters von Kupfer, gewisse, zum Teil unkontrollierbare Fehler auftauchen, die die Analyse dieses Elementes unsicherer machen.

In der Tabelle 9 sind nach FALANGAN (1972) die Hauptkomponenten der analysierten Standards in oxidischer Form zu Demonstration nebeneinander aufgestellt.

Der Vergleich von Hauptbestandteilen der Standardproben mit denjenigen der SMKS gibt folgendes Bild:

- a) SiO_2 - Überschuß (hauptsächlich in den Proben USGS (W-1, BCR-1) und vor allem in der Probe CRPG-GA),
- b) Al_2O_3 - Überschuß (in den Proben USGS (W-1, BCR-1) sowie CRPG-GA und Al_2O_3 - Unterschluß in der Probe USGS-PCC-1,
- c) Fe_2O_3 - Unterschluß in allen Standardproben ,
- d) MgO - Unterschluß in den Proben USGS (W-1, BCR-1) besonders in der Probe GRPG-GA und ein extremer MgO - Überschuß in der Probe USGS-PCC-1,
- e) CaO - Unterschluß in den Proben USGS-BCR-1, CRPG-GA und insbesondere in der Probe USGS-PCC-1,
- f) TiO_2 - Unterschluß in allen Standardproben besonders in der Probe USGS-PCC-1,
- g) ZrO_2 nur als Spuren in allen Standardproben,
- h) Na_2O - und K_2O - Überschuß in den Proben USGS (W-1, BCR-1) und CRPG-GA,

i) die übrigen Oxide zeichnen sich in den Standardproben mit unterschiedlichen Konzentrationen ab.

	USGS-W-1	USGS-BCR-1	CRPG-GA	USGS-PCC 1	SMKS
SiO ₂	52,64*	54,50	69,90	41,90	40
Al ₂ O ₃	15	13,61	14,50	0,74	6
Fe ₂ O ₃	1,40	3,68	1,36	2,85	22
FeO	8,72	8,80	1,32	5,25	
MgO	6,62	3,46	0,95	43,18	12
CaO	10,96	6,92	2,45	0,51	9,6
TiO ₂	1,07	2,20	0,38	0,015	5,8
ZrO ₂	---	---	---	---	4
MnO ₂	0,17	0,18	0,09	---	0,7
Na ₂ O	2,15	3,27	3,55	0,006	---
K ₂ O	0,64	1,70	4,03	0,004	---
H ₂ O+	0,89	1,96	0,70	5,44	---
andere					
Summe	100,26	100,28	99,75	99,89	100,10

Tabelle 9 : Durchschnittliche Hauptkomponenten-Zusammensetzung der vier internationalen Standardgesteine nach F. LANAGAN (1972) und SMKS-Matrix

* : Alle Angaben sind in Masse-% zu verstehen.

Einerseits werden, wie schon in Abschnitt 4.7.5. b berichtet, die Empfindlichkeiten von Cu, Co und Ni bei Anwesenheit von Zr und Ti wesentlich verschlechtert. Andererseits kann nach SCHROLL (1975) die Spektrallinienintensität von Elementen mit höheren Ionisationspotentialen bei Vorhandensein von leicht ionisierbaren Elementen im Bogenplasma geschwächt oder verstärkt werden. Als leicht ionisierbare Elemente kommen hier

K, Na und Mg in Frage, deren Auftritt in der Matrix die Entladungstemperatur während des Abbrandes stark herabsetzt. Ebenso kann durch die Alkali-Erdalkali- und Schwermetallverbindungen in der Schmelze ein reduzierendes Milieu hervorgerufen werden, wodurch die Intensität einiger Spektrallinien erheblich beeinflusst wird. Solche physiko-chemische Matrixeffekte können die Ursache für das Auftreten von Analysenfehlern bei der Gehaltsbestimmung von Cu, Co und Ni in den erwähnten, internationalen Standards mittels SMKS-Haupt Eichkurven sein.

Eine ähnliche Problematik ruft die Variation der Matrix in den 209 analysierten Proben hervor. Wenn allein eine 4 Gew%-ige Zumischung von Zirkon zu der Probe 70 RL 2 die Analyseergebnisse für Cu, Co und Ni um den Faktor 2 bzw. 2,2 und 1,7 verringert (siehe dazu Tabelle 5), wird verständlich, daß bei den 209 analysierten Proben eine extremere Unsicherheit bei der Gehaltsangabe der drei genannten Elemente entstehen kann. Gleichzeitig können unerwünschte Konzentrationsschwankungen von Al, Mg, Si, Fe und Ca innerhalb der 209 untersuchten Proben das Ergebnis genauso beeinträchtigen wie Zr und Ti. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, daß für die halbquantitative Bestimmung von Spurenelementen auf spektrochemischem Wege, die Gleichartigkeit des Probenmaterials Voraussetzung sein muß. Ein Über- bzw. Unterschuß an Hauptkomponenten in den Proben ergibt zwangsweise eine fehlerhafte Analyse. Daher ist es zweckmäßig, bei der quantitativen Spektralanalyse von Schwermineralkonzentraten im Kohlebogen vorher den Gehalt der Hauptkomponenten für jede Probe entweder durch mikroskopische Methoden oder auf naß-chemischem Wege genau zu bestimmen, danach Gruppen aus gleichem Chemismus aufzustellen und anschließend die einzelnen Gruppen spektralanalytisch weiter zu bearbeiten.

Sinnvoller erscheint es noch, falls möglich - die Schwermineralkonzentrate nach ihrem geologisch-petrographischen Muttergestein einzugruppieren. Dies ist deshalb so wichtig, weil außer der chemischen Zusammensetzung die Kristallstruktur bzw. das physikalische Verhalten des Analysenpulvers die Intensität einer Spektrallinie beeinflussen kann. Eine ähnliche Meinung vertreten die meisten Autoren in der spektrochemischen Literatur.

Zum Schluß mag es nicht unwesentlich sein, auf die ursprüngliche, methodische Überlegung für die ermittelten $\bar{\chi}$ - Werte über die $\bar{\gamma}$ - IN hinzuweisen. Der Grundgedanke war, für die Auswertung der Spektrallinie die s.p.d.-Skala nach ADDINK (1950) anzuwenden. Daraufhin wurde auf die Aufnahme eines Fe-Spektrums mit rotierendem "7 S" -Sektor bei jeder Photoplatte verzichtet. Später stellte sich aber heraus, daß die photometrische Auswertung eine bessere analytische Genauigkeit bietet. Aufgrund des fehlenden "7 S"-Sektors war die Erhaltung der $\bar{\chi}$ - Werte nur über die $\bar{\gamma}$ - IN an jeder Platte möglich. Die Anwendung dieses auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Dr. Forkel entwickelten Rechenverfahrens unter der Benutzung von Abb. 16 bewährte sich für die Analyse aller Photoplaten im besagten Wellenlängenbereich des Abschnittes 4.8.3.

6.2. GEOCHEMISCHE DEUTUNG

Die Schwermetallgehalte der Schwermineralkonzentrate aus verschiedenen, metamorphen Gesteinen werden mit den Durchschnittsgehalten von Kupfer, Kobalt und Nickel in vermuteten, äquivalenten Sedimenten (Tonschiefern, Karbonaten, Sandsteinen, basischen-intermediären Gesteinen) aus der Literatur nach RÖSLER & LANGE (1965) in den Tabellen 10 und 11 verglichen.

Tonschiefer			Karbonate			Sandstein			basische Gesteine			intermediäre Gesteine		
Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni	Cu	Co	Ni
57	20	95	4	0,1	20	X	0,3	2	87	48	130	5	1	4

Tabelle 10 : Mittelwerte (ppm) von Kupfer, Kobalt und Nickel nach RÖSLER & LANGE (1965)

Schwermineralkonzentrate			
Cu	Co	Ni	
7	25	19	Mittelwert
0-52	0-195	0-172	Variationsbreite

Tabelle 11 : Mittelwerte (ppm) und Variationsbreiten von Kupfer, Kobalt und Nickel nach eigenen Ergebnissen

Nach URBAN (1974) besaßen die heutigen, katazonalen Gesteine des Untersuchungsgebietes sandige, arkosische und tonige Sedimente mit eingeschalteten, basischen bis intermediären Effusiva als Edukte (siehe dazu Seite 7).

Die Gegenüberstellung von Tabelle 10 und Tabelle 11 zeigt,

daß die mittleren Kupfer- und Nickelgehalte von 7 ppm und 19 ppm in den Schwermineralkonzentraten wesentlich niedriger liegen als die von RÖSLER & LANGE (1965) angegebenen Werte von 57 ppm Kupfer und 95 ppm Nickel für die Tonschiefer sowie 87 ppm Kupfer und 130 ppm Nickel für die basischen Gesteine. Im Gegensatz zum Kupfer und Nickel liegt der Kobaltgehalt mit $\bar{X} = 25$ ppm in den analysierten Proben gegenüber den Literaturwerten von 20 ppm für Tonschiefer und 48 ppm für basische Gesteine verhältnismäßig gut. Dieser Sachverhalt zeigt die große, geochemische Ähnlichkeit von Kobaltgehalten in Tonschiefern und Kobaltgehalten der analysierten Schwermineralkonzentrate.

Die unterschiedlichen Chemismen der Gesteine des Untersuchungsgebietes, sowie die unterschiedlichen, physiko-chemischen Charaktere von Kupfer, Kobalt und Nickel während der Sedimentation und während der mehrmaligen Metamorphose dieser Sedimentgesteine erschweren die Erforschung der ursprünglichen, geochemischen Verhältnisse dieser Schwermetalle.

Hinweise auf die Genese der Schwermetallkonzentrationen liefert ein Vergleich von Kupfer-, Kobalt- und Nickelgehalten der einzelnen Proben (siehe dazu Anlagen VI a - VI c) mit einer unvollständigen, geologischen Karte von STENDAL (1973).

KUPFER :

Höhere Kupferkonzentrationen auf der geochemischen Karte Anlage VI a lassen sich in den Proben 007, 036, 072, 118, 422, 467 und 470 hauptsächlich dort erkennen, wo die Granat-Graphit-Horizonte und die Quarz-Feldspat-Gneise mit Wechsellagerungen von Amphibolitbändern (aller Wahrscheinlichkeit nach als metasedimentäre Amphibolite) zutagetreten. Graue Gneise und Augengneise führen dagegen keine oder sehr geringe Kon-

zentrationen an Kupfer. Die verhältnismäßig hohen Kupfergehalte bis auf 52 ppm (Probe 036) für die analysierten Proben sind in den opaken Anteilen der Schwermineralkonzentrate zu finden; dafür spricht auch das chalkophile Verhalten des Elementes. Trotz des großen, analytischen Ungenauigkeitsfaktors von 2 - 10 für Kupfer stimmen die eigenen Beobachtungen erwartungsgemäß mit den petrographischen Ergebnissen von STENDAL (1975) überein (siehe dazu Seite 11, 13 und 14).

KOBALT :

Die mittleren Kobaltgehalte in den untersuchten Schwermineralkonzentraten von $\bar{X} = 25$ ppm sind mit den Literaturangaben für Tonschiefer ($\bar{X} = 20$ ppm) und mit Vorbehalt auch für basische Gesteine ($\bar{X} = 48$ ppm) (siehe dazu Abschnitt 4.7.5.) vergleichbar. Die geochemische Karte von Kobalt (Anlage VI b) zeigt, daß die Kobaltwerte im Schwellenwertbereich von 38-78 ppm ausschließlich in den Gesteinen der grauen Gneise mit amphibolitischen Zwischenschaltungen oder in Granathorizonten zu erwarten sind. Die Kobaltanomalie von 195 ppm kann nur an einer Probe (464) in unmittelbarer Nähe der Ortschaft Lindfjell beobachtet werden. Das Wirtgestein für die Schwermineralkonzentrate der Probe 464 ist ein grauer Gneis mit wechselagernden Amphibolitlinsen. Dagegen lassen sich die Schwermineralkonzentrate von Gesteinen der Quarz-Feldspat-Gneise und Augengneise durch niedrige Kobaltgehalte kennzeichnen.

NICKEL :

Die geochemische Karte von Nickel (Anlage VI c) zeigt Nickelgehalte im Schwellenwert von 35 - 45 ppm hauptsächlich im südlichen - südwestlichen Bereich des beprobten Gebietes. Nach Norden bzw. Osten nimmt der Nickelgehalt mit einigen

Ausnahmen stark ab. Die geologische Karte von STENDAL (1973) weist im süd- südwestlichen Teil des Untersuchungsgebietes graue Gneise mit eingeschalteten, linsenförmigen Amphibolitlagen aus, wobei die mittleren und die nördlichen und auch die östlichen Teile des Gebietes weitgehend aus Quarz-Feldspat-Gneisen sowie aus Augengneisen und Migmatiten bestehen. Das Auftreten der Nickelanomalien (46 - 172 ppm) ist weitgehend auf Amphibolitbänder beschränkt (Probe 072, 258, 364, und 504). Im gesamten Gebiet sind die Schwermineralkonzentrate aus den Quarz-Feldspat-Gneisen und Augengneisen durch fehlende oder geringe Nickelgehalte charakterisiert.

Die Auswertung der Statistik der untersuchten Schwermineralkonzentrate zeigt eine normale Verteilung für Kupfer, Kobalt und Nickel mit einem einzigen Maximum. Die Verteilung der Metallgehalte ist in allen Gesteinseinheiten selten völlig zufällig und gleich gewesen.

Hohe Metallgehalte für Kobalt (38 - 78 ppm) z.B. werden meist in grauen Gneisen mit eingeschalteten Amphiboliten festgestellt, wobei die Quarz-Feldspat-Gneise oder Augengneise stets mit niedrigen Kobaltgehalten (0 - 38 ppm) gekennzeichnet sind.

In den zwei Profilen A-A' und C-C' (siehe dazu Abb.3) soll die geochemische Abhängigkeit von Kupfer, Kobalt und Nickel in den analysierten Schwermineralkonzentraten hinsichtlich der Mineralparagenesen näher untersucht werden. Hier werden von STENDAL (1975) zwei metamorphe Hauptfaziesbereiche nämlich Granulit- und Amphibolitfazies unterschieden. Nach STENDAL (1975) enthalten die Proben dieser zwei Profile in der Granulitfazies im allgemeinen höhere Hypersthenanteile, mittlere Granat- und geringe Hornblenden- bzw. Diopsidanteile. In der Übergangsfazies zeigen die Proben stark variierende Anteile

von Granaten, Hypersthen, Diopsiden, Hornblenden und opaken Mineralen. In der Amphibolitfazies dagegen dominieren Hornblenden, teilweise aber auch opake Minerale, wobei die Hypersthen- und Granatanteile sowie die Diopside im wesentlichen gering bleiben.

In Abb.26 und in Abb.27 sind die Kupfer-, Kobalt- und Nickelgehalte für die Proben der Profile A-A' und C-C' graphisch dargestellt. Das Profil C-C' (Abb.27) zeigt ein Dispersionsdiagramm für Kobalt, welches in der Abb.3 mit der Hypersthenverteilung in der Granulitfazies weitgehend identisch ist. In der Übergangsfazies wird das Gleichgewicht zwischen Hypersthen- und Kobaltverteilung gestört. In der Amphibolitfazies ist jedoch dieses Gleichgewicht wieder hergestellt. Die Verteilungsdiagramme für Kupfer- und Nickelgehalte im Profil C-C' zeigten komplexe Verlaufsmuster innerhalb der Granulit- und Übergangsfazies, welche allerdings in der Amphibolitfazies mit der Kobaltverteilung eine deutliche Parallellität aufweisen. Der Versuch, im Profil A-A' (Abb.26) ähnliche Zusammenhänge zwischen den Hypersthen- Hornblendeverteilungen einerseits und den Metallverteilungen andererseits herauszufinden, ist gescheitert, da der Mineralgehalt der Proben in diesem Profil stark variiert. Eine gewisse Abhängigkeit zwischen Nickel- und Hornblendeverteilung im Profil A-A' kann man nur ahnen.

Für das Verhalten der Schwermetallgehalte als Spuren in den mehrfach metamorphosierten Gesteinen des Untersuchungsgebietes sind sicherlich in erster Linie die ursprünglichen Gehalte in den Ausgangsgesteinen verantwortlich. Hier sind also sowohl die basischen Gesteine mit relativ hohen Kupfer-, Kobalt, und Nickelgehalten als auch Karbonat- und Sandsteine mit niedrigen Gehalten (siehe dazu die Tabelle 10) metamorph überprägt worden. Deshalb müssen die Gehalte auch in den Metamorphiten äußerst

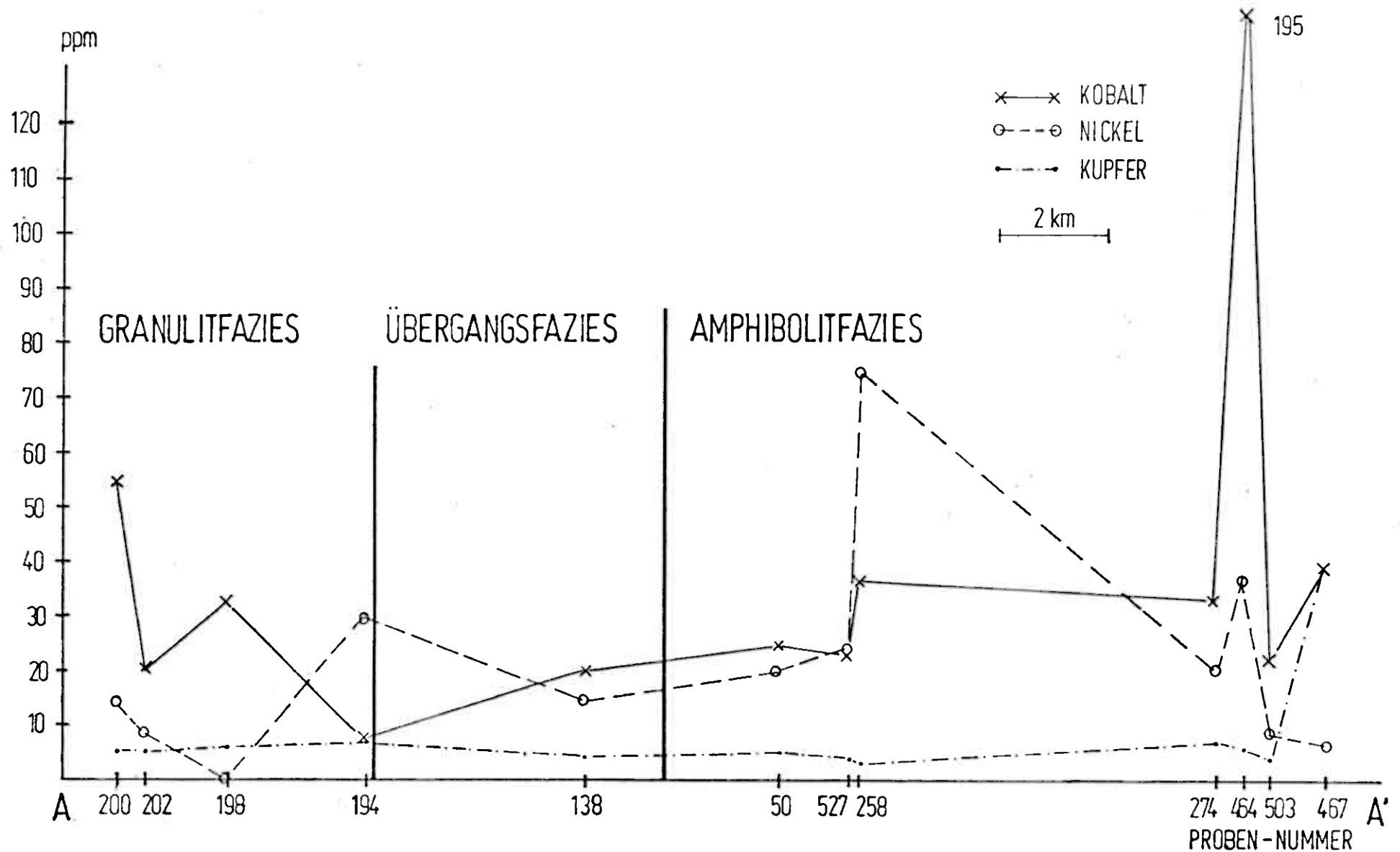


Abb. 26 : Dispersionsdiagramme für Kupfer, Kobalt und Nickel

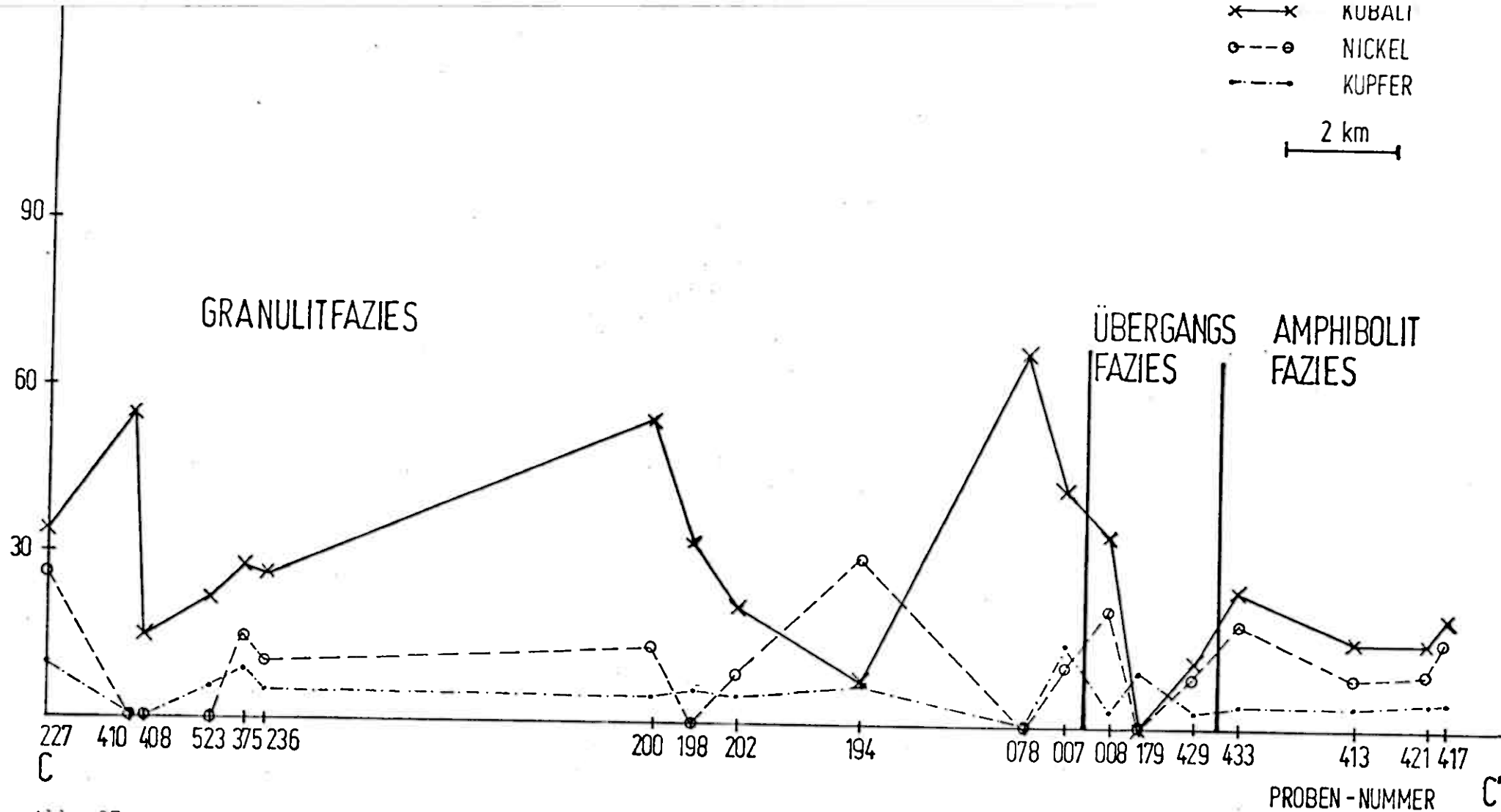


Abb. 27: Dispersionsdiagramme für Kupfer, Kobalt und Nickel

unterschiedlich sein. Dies macht die durchschnittlichen Gehaltsangaben der Schwermetalle für die aus unterschiedlichen Edukten stammenden Schwermineralkonzentrate schwierig.

Aus den Abb. 26 und 27 kann man erkennen, daß das Schwermetall Kobalt innerhalb der drei metamorphen Fazien (Granulit-, Übergang- und Amphibolitfazies) unter hohen T-P-Bedingungen von 600°C und 6 kbar (URBAN 1971) meistens ein geochemisch ausgeglichenes Verhalten zeigt. Auf ähnliche Beobachtungen verweist KÜHN (1968) für die Geochemie des Kobalts in den Metamorphiten hin. Die Proben der beiden Profile liefern viel niedrigere Metallgehalte für Nickel und Kupfer als für Kobalt. Dies bedeutet, daß ein kupfer- und nickelarmes Ausgangsgestein vorgelegen haben müßte. Dieser Aussage widersprechen jedoch die durchschnittlichen Spurengehalte von Kupfer und Nickel in den Edukten der Muttergesteine (vergleiche dazu Tabelle 10).

Folgende Faktoren, die zum Gehaltsverlust von Nickel und Kupfer in den untersuchten Schwermineralkonzentraten beigetragen haben, werden angenommen:

a) Ein großer Teil des Nickels und des Kupfers könnte in magnetischer Fraktion (Magnetit, Magnetkies und z.T. Titanomagnetite) bevorzugt angereichert sein. Diese Annahme ist durch die günstige Diadochie-Beziehung zwischen Fe^{2+} , Cu^{2+} und Ni^{2+} zu erklären.

b) Kupfer und Nickel könnte in die Minerale der Fraktion kleiner als 2.93 g/cm^3 Dichte gebunden sein. Ein Beispiel dafür ist nach KÜHN (1968) der Nickelgehalt mit 381 ppm in dem Biotit einer Amphibolitfazies. Der Kobaltgehalt in dem Mineral wird von KÜHN mit 75 ppm angegeben.

In den Schwermineralkonzentraten herrscht keine Korrelation zwischen den analysierten Schwermetallen. Daraus läßt sich schließen, daß die während der Sedimentation oder während der

Metamorphose mobilisierten Schwermetalle aufgrund ihrer unterschiedlichen Migrationsfähigkeit gemäß ihres physikochemischen Verhaltens getrennt und in verschiedenen Mineralen angereichert wurden.

7. ZUSAMMENFASSUNG

Die vorliegende Arbeit ist das Ergebnis der spektralanalytischen Untersuchungen an 209 Schwermineralkonzentraten von Sirdalen SW-Norwegen. Die bearbeiteten Proben entstammen den Fluß- und Bachsedimenten der präkambrischen Gesteine von Süd-Norwegen. Das Untersuchungsgebiet liegt innerhalb der Greenwich-Koordinaten 6°E und 58°N . Das Relief des Arbeitsgebietes ist durch den N-S-verlaufenden Sirdalvatn im Inneren und einige weitere NE-SW-verlaufende Täler geprägt.

An 209 Proben wurde eine qualitative Analyse bezüglich der Haupt- und Nebenbestandteile und eine halbquantitative Analyse bezüglich der Elemente Kupfer, Kobalt und Nickel durchgeführt. Nach einer mechanischen Aufbereitung der Proben wurden 8 mg analysenfein gemahlenes Probenmaterial mit 24 mg 0,02 Gew.% Pd-haltiger Spektralkohle gemischt. Das Gemisch wurde auf eine Graphitelektrode im Spektralkohlebogen mit anodischer Schaltung 3 Minuten bis zur vollständigen Verdampfung der Substanz abgebrannt. Für die Durchführung der Untersuchung wurde der Spektralapparat Q 24 des VEB Carl Zeiß benutzt. Das Spektrum der Elementlinien mit unterschiedlichen Intensitäten wurde auf eine photographische Platte aufgenommen. Hierbei wurde deutlich, daß präzises Arbeiten und große Aufmerksamkeit bei der Plattenbehandlung unter anderem die wichtigsten Faktoren für die Analysengenauigkeit sind.

Für jede Probe wurde eine Doppelbestimmung vorgenommen. Die visuelle Abschätzung der Schwärzungen einzelner Elemente auf der Photoplatte führten zur qualitativen Spektralanalyse. Diese Methode zeigte ein interessantes Ergebnis für die

Elemente im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 Gew% mit einer Fehlergrenze von 55 Gew.%. Es wurde festgestellt, daß die Durchführung der qualitativen Spektralanalyse von Schwermineralkonzentraten zum Zwecke des Vergleichs mit mikroskopischen Untersuchungsergebnissen sinnvoll ist.

Die halbquantitative Spektralanalyse von Untersuchungsproben war ein weiteres Verfahren für die Bestimmung von Spurenelementen in Schwermineralkonzentraten. Diese Methode brachte eine ausgesprochen gute Nachweisempfindlichkeit für Kupfer mit 1 ppm, Kobalt mit 8 ppm und Nickel mit 5 ppm. Durch die günstige Reproduzierbarkeit von durchschnittlich $\pm 20\%$ mit einer 95%-igen Sicherheitsgrenze gewann diese Methode an weiterer Bedeutung. Die Wahl einer geeigneten Analyse- und Vergleichslinie sowie ihre photometrische Auswertung war ein äußerst wichtiger Punkt für die Reduzierung der Fehlergrenze. Es wurden synthetische Eichreihen aus spektralreinen Oxiden für Kupfer, Kobalt und Nickel hergestellt. Diese Eichproben wurden dann zur Aufstellung von Haupteichkurven benutzt. Am Beispiel der Probe 70 RL 2 + 4 Gew.% Zr wurde gezeigt, daß trotz Verwendung von geeigneten Eichproben systematische Fehler auftreten, wenn die zu vergleichenden Proben unterschiedliche Schwerelementgehalte aufweisen und der Matrixeffekt wirksam wird. Der Matrixeffekt beeinflusst das Analyseergebnis von Kupfer, Kobalt und Nickel mit unterschiedlicher Stärke. Die Kontrolle von Haupteichproben mittels internationaler Standardproben brachte keine wesentlichen Erkenntnisse über den Verlauf der Haupteichkurven. An jeder Platte diente die Gradation der Intensitätsnormalen zur Ermittlung von Gradationen für die Wellenlängen 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å. Nur so war es möglich, die relative Intensität bzw. die Konzentration eines Elementes über die zugehörige

Gradation der Analysenlinie zu erhalten.

An dieser Stelle muß darauf hingewiesen werden, daß wegen des unterschiedlichen physiko-chemischen Verhaltens der analysierten Schwermineralkonzentrate unkontrollierbare Fehler entstehen. Diese können die Analysenergebnisse stark verfälschen.

Die gewonnenen, geochemischen Daten wurden mit statistischen Methoden verarbeitet. Diese Auswertung beschränkte sich im wesentlichen auf die Untersuchungen von Mittelwertbildungen, auf die Aufstellung von Häufigkeitsverteilungen und Summenhäufigkeiten, sowie auf die Korrelationskoeffizienten (Tabelle 13)

	Variationsbreite (ppm)	Mittelwert (ppm)	Untergrund (ppm)	Schwelle (ppm)	Anomalie (ppm)	Korrelationskoeffizient
Cu	0 - 52	7	13	13 - 46	46	Cu/Co=0,08
Co	0 - 195	25	38	38 - 78	78	Cu/Ni=0,19
Ni	0 - 172	19	35	35 - 45	45	Ni/Co=0,24

Tabelle 13 : Geochemisch-statistische Daten von Kupfer, Kobalt und Nickel in den untersuchten Schwermineralkonzentraten

In den Schwermineralkonzentraten ließen sich Anomalien von Kupfer mit Gehalten von max.52 ppm, von Kobalt mit max.195 ppm und von Nickel mit max.172 ppm nachweisen. Ein Vergleich der Schwermetallgehalte in den Schwermineralkonzentraten aus präkambrischen Sedimenten mit Durchschnittswerten aus der Litera-

tur, zeigt, daß Kobalt gegenüber Tonschiefer bzw. basischen Gesteinen etwa gleich angereichert ist. Nickel, besonders aber Kupfer treten im Gegensatz zu Kobalt mit extrem niedrigen Konzentrationen auf.

Anhand geochemischer Verteilungskarten von Kupfer, Kobalt und Nickel und der Dispersionsdiagramme dieser Schwermetalle konnte abgeleitet werden, daß Kobalt hier geochemisch eine Sonderstellung einnimmt. In der unmagnetischen Fraktion ist Kobalt bevorzugt in mafischen Schwermineralen angereichert. Kupfer und Nickel würden im Gegensatz in magnetischer Fraktion (Magnetit und Magnetkies) das Eisen diadoch vertreten. Es ließ sich eine Übereinstimmung der geochemischen Ergebnisse mit den Ergebnissen von STENDAL (1975) bezüglich der Mineralparagenes in den zwei Hauptfaziesbereichen nachweisen. Eine Korrelation von Kupfer, Kobalt und Nickel konnte allerdings nicht nachgewiesen werden.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- ADDINK, N.W.H. (1950): "A rapid and accurate method of measuring line intensities in spectrochemical analysis" *Spectrochim. Acta* 4, 36-42.
- AHRENS, L.H. (1962): "Quantitative Spectrochemical Analysis of Silicates." Pergamon Press, Oxford/London/New York/Paris 122 pp.
- AHRENS, L.H. & TAYLOR, S.R. (1961): "Spectrochemical Analysis", second Edition, Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Massachusetts-London, 454 pp.
- BARTH, T.F.W. & DONS, J.A. (1960): "Precambrian of southern Norway.", In HOLTEDAHN: *Geology of Norway* N.G.U. 208, 6-67.
- BARTH, T.F.W. & REITAN, P. (1963): "Precambrian of Norway.", In RANKAMA, Interscience Pub., 27-80.
- BATEMAN, A.M. (1959): "Economic Mineral Deposits;" 2. Aufl. John Wiley & Sons Inc., New York-London 916 pp.
- BEINTEMA, J. & KROONEN, J. (1954): "Eine allgemeine Methode zur spektrochemischen Analyse von nichtleitenden Stoffen.", *Mikrochimica Acta*, V. Intern. Koll. Spektr. 1954 345-357.
- CAMBEL, B. JARKOVISKY, J. (1967): "Geochemie der Pyrite einiger Lagerstätten der Tschechoslowakei.", Vydavatel'stvo Slovenskej akademie vied Bratislava, 493 pp.
- DEHIO, H., EGGERT, J., HONERJÄGER-SOHN, M., HÖRMANN, H. & KAISER H. (1947): "Begriffliche Überlagerungen zum Problem des Plattenfehlers.", *Spektrochim. Acta* 2, 488-497.
- FALKUM, T. (1966): "Structural and Petrological investigations of the Precambrian metamorphic and igneous Charnockite and migmatite complex in the Flekkefjord area, Southern Norway." N.G.U. 242, 19-25.
- FALKUM, T. (1972): "On large scale tectonic Structure in the Agde Rogaland region Southern Norway.", N.G.T. 52 371-376.

- FLANAGAN, F.J. (1972): "1972 Values for international geochemical reference samples.", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37. 1973/1, 1189-1200.
- GOLDSCHMIDT, V.M. & PETERS, CL. (1931): "Zur Geochemie des Gallium", *Nachr. Ges. d. Wiss. Gött.* 165 - 183
- GOLDSCHMIDT, V.M. (1954): "Geochemistry.", Oxford, Clarendon Press, Inc., 730 pp.
- HARVEY, C.E. (1947): "A method of semi-quantitative Spectrographic Analysis.", Glendale, Calif., 285 pp.
- HARVEY, C.E. (1950): "Spectrochemical Procedures.", Glendale/Calif. 402 pp.
- HAWES, H.E. & WEBB, J.S. (1962): "Geochemistry in Mineral Exploration." Harper & Row, New York, 415 pp.
- HEGEMANN, F. (1943): "Die geochemische Bedeutung von Co und Ni in Pyrit.", *Z. angew. Mineralogie* 4, 122-239
- HEIER, K. (1955): "The Ørdsalen Tungsten Deposit.", *N.G.T.* 35 69-85.
- HEIER, K. (1956): "The Geology of the Ørdsalen district.", *N.G.T.* 36 167-211.
- HILMER, E. (1972): "Geochemische Untersuchung im Bereich der Lagerstätten Meggen, Rheinische Schiefergebirge.", Dissertation an der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der RWTH Aachen, 162 pp.
- HOBBS, B.E., MEANS, W.D., WILLIAMS, P.F. (1976): "An outline of Structural Geology.", John Wiley & Sons, Inc., New York/London/Sydney/Toronto, 571 pp.
- HÖLL, R. & MAUCHER, A. (1967): "Genese und Alter der Scheelit-Magnesit-Lagerstätte Tux Bayer." *Akad. Wiss. Mathem.-Naturw. Kl.*, 1-11.
- HOPFENGÄRTNER, F. (1972): "Geologische Untersuchung im Bereich zwischen Ørdsal und Gyadal (Rogaland/Vest Agder), Norwegen.", Diplomarbeit am Inst. f. Allg. u. angew. Geol. u. Miner., der Ludwig-Maximilian-Universität, München 55 pp.

- HOPFENGÄRTNER, F. (1975): "Geologische Untersuchung der Molybdänvorkommen des Flottorp-Gebietes, Vest Agdar, Südnorwegen.", Dissertation an dem Fachbereich Geowiss. der Ludwig-Maximilians-Universität, München 77 pp.
- JANKOVIC, S. (1967): "Wirtschaftsgeologie der Erze.", Springer Verlag, Wien/New York, 347 pp.
- KÄMMEL, T. (1971): "Die chemische, mineralogische und physikalische Analytik für die geologisch-geochemische Praxis.", Akademie-Verlag, Berlin, 238 pp.
- KAISER, H. (1941): "Über die verschiedenen Verfahren zur Auswertung der Spektren bei quantitativen spektrochemischen Analysen.", Spectrochim. Acta 2 1-17
- KAISER, H. & ROSENDAHL, F. (1954): "Neuere Systematische Beobachtungen über Abfunkvorgänge.", Mikrochim. Acta, V. Intern. Koll. Spektr. 1954, 265-277.
- KAISER & SPECKER, H. (1956): "Bewerten und Vergleichen von Analyseverfahren.", Z. anal. Chemie 149, 46-66
- KÜHN, K. (1968): "Zur Geochemie von Nickel und Kobalt.", Dissertation an der Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal, 225 pp.
- LEUCHS, O. (1950): "Chemische Vorgänge in Kohlelektroden." Spectrochim. Acta 4 237-254.
- MANNKOPFF, R. & PETERS, C. L. (1931): "Über die quantitative Spektralanalyse mit Hilfe der negativen Glimmschicht in Lichtbogen.", Z. f. Physik 70, 444-453.
- MARSAL, D. (1967): "Statistische Methoden für Erdwissenschaftler." Schweizerhart'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart, 152 pp.

- MAUCHER, A. (1965): "Die Antimon-Wolfram-Quecksilber-Formation und ihre Beziehung zu Magmatismus und Geotektonik", Freiburger Forschungshefte, C 186 173-188.
- MAUCHER, A. & HÖLL, R. (1968): "Die Bedeutung geochemisch-stratigraphischer Bezugshorizonte für die Altersstellung der Antimonlagerstätte von Schlaining in Burgenland Österreich.", Mineral. Dep. 3 272-285.
- MICHOT, P. (1957): "Phénomènes géologiques dans la Catazone Profonde.", Geol. Rund. 46, 147-173.
- MÖNKE, H. (1960): "Spurenelemente in variskischen und prävariskischen deutschen Graniten.", Chem. Erde 20, 227-304.
- MÖNKE, H. (1962): "Spektralanalyse von Mineralien und Gesteinen." akademische Verlagsgesellschaft. Geest & Portig KG, 222 pp.
- MORELLO, B. (1955): "Über die Möglichkeit der Ausrichtung der Schwärzungskurven.", Mikrochim. Acta, V. Intern. Koll. Spektr. 1954, 390-409
- NYEGAARD, P. (1976): "En geologisk og petrologisk undersøgelse af Wolfram-Molybdæn-forekomsterne ved Ørsdalen, Bjerkreim, Rogaland, Syd Norge." Diplomarbeit an der Universität Kopenhagen, 163 pp.
- PEDERSEN, J. L. (1975): "En geologisk Kartlægning og malmgeologisk undersøgelse af Molybdænfelterne Gursli og Sira, Rogaland/Vest Agder SV-Norge." Diplomarbeit an der Universität Kopenhagen, 108 pp.
- PETRASCHECK, W. E. (1961): "Lagerstättenlehre." Springer Verlag, Wien, 374 pp.
- PHILIPSBORN, H. v. (1967): "Tafeln zum Bestimmen der Minerale nach äußeren Kennzeichen.", Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 319 pp.
- PREUSS, E. (1939): "Beiträge zur spektralanalytischen Methodik Die quantitative Spektralanalyse im Kohlebogen.", Z. angew. Mineralogie 1, 167-193.

- RAMDOHR, P. (1969) : " The Ore Minerals and their Intergrowth"
Pergamon Press, Oxford, New York, Paris,
Braunschweig. 1174 pp
- RÖSLER, H.J. & LANGE, H. (1965): "Geochemische Tabellen.", Deut-
scher Verlag für Grundstoffindustrie, Leip-
zig, 328 pp.
- SACHS, L. (1978): "Angewandte Statistik.", Springer Verlag Berlin/
Heidelberg/New York 552 pp.
- SCHELLER, H. (1960): "Einführung in die angewandte spektroche-
mische Analyse.", VEB Verlag Technik Berlin
192 pp.
- SCHNEIDERHÖHN, H. (1962): "Erzlagerstätten.", Gustav Fischer
Verlag, Stuttgart, 371 pp.
- SCHRÖN, W. (1964): "Der Einfluß der Matrixeffektes bei der Eichung
von emissionsspektrochemischen Verfahren für
die Bestimmung von Spurenelementen in Sili-
katgesteinen und -mineralen.", Silikattechnik
15 Nr.9, 281-288.
- SCHROLL, E. (1975): "Analytische Geochemie.", Band I Methodik,
Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 292 pp.
- SEITH-RUTHARDT (1970): "Chemische Spektralanalyse.", Springer
Verlag Berlin/Heidelberg/New York 185 pp.
- STENDAL, H. (1975): "Tungmineralinholdet in flodsand-proven fra
Rogaland/Vest Agder, Sv-Norgeen undersogelse
in anvendt geokemi.", Diplomarbeit, Univer-
sität Kopenhagen, 116 pp.
- STENDAL, H. & URBAN, H. (1977): "Metoder og resultater af 5 ars
Prospektering i den Sydvestnorske molybdaen-
provins.", Dansk. geol. Foren. Arsskrift for
1976, 85-90.
- TENNANT, C.B. & WHITE, M.L. (1959): "Study of the Distribution of
some Geochemical Data.", Econ. Geol., 54
1281-1290.

- THIERGÄRTNER, H. (1968): "Grundprobleme der statistischen Behandlung geochemischer Daten.", Freiburger Forschungshefte, C 237, 99 pp.
- TOBI, A.C. (1965): "Fieldwork in the Charnockitic Precambrian of Rogaland (SW-Norway).", Geol. en Minjnh. 44 208-217.
- URBAN, H. (1971): "Zur Kenntnis der schichtgebundenen Wolfram-Molybdän-Vererzung in Ørdsalen (Rogaland), Norwegen.", Mineral. Depos. 6, 177-195
- URBAN, H. (1974): "Zur Kenntnis der Präkambrischen, schichtgebundenen Molybdänitvorkommen in Südnorwegen." Geol. Rund. 63, 180-190.
- VERSTEEVE, A.J. (1970): "Whole-rocks Rb-Sr isochron Study of the charnockitic-granitic migmatites in Rogaland, South-West Norway.", Z.W.O. Laboratorium voor Isotopien-Geologie, Annual Progress Report, 49-56.
- WINKLER, H.G.F. (1967): "Die Genese der metamorphen Gesteine.", 2. Auflage, Springer Verlag Berlin/Heidelberg/New York, 237 pp.
- ZAIDEL', A.N., PROKOF'EV, V.K., RAISKII, S.M. (1961): "Tables of Spectrumlines.", VEB Verlag Technik Berlin 550 pp.

ERGEBNISSE DER QUALITATIVEN SPEKTRALANALYSE

ZEICHENERKLÄRUNG:

Anlage I a
(% Gehaltprocente der Gesamtprobe)
+++ = 30-40%
++ = 15-30%
+ = 5-15%
+ = 1-5%
... = ca. 1%
..-... = 0,01-1%
.. = ca. 0,03%
• = Nachweisgrenze

oben- mer	Mg 2652,1 Å	Si 3881,6 Å	Fe 3020,6 Å	Ni 3050 Å	Ba 3071,5 Å	Al 5093,7 Å	Cu 3247,5 Å	Na 3302,3 Å	Zn 3345,2 Å	Zr 3392 Å	Co 3553,5 Å	Ti 3653,3 Å	Ca 3933,7 Å	K 4047,2 Å	Sr 4077,7 Å	Cr 4267 Å
001	+++	++++	+++	+++	•	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
002	+++	++++	+++	++	•	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
007	+++	++++	+++	+++	-	+	..	++	+++	-	•	..
008	+++	++++	+++	+++	•	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
009	+++	++++	+++	+++	-	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
010	+++	++++	+++	..	•	++	-	..	-	+	-	++	+++	-	•	..
014	++	++++	+++	+++	-	+	-	++	+++	-	•	..
015	+++	++++	+++	-	...-..	+++	-	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
016	+++	++++	+++	-	...-..	+++	-	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
018	+++	++++	+++	++	•	..	-	+	..	++	+++	-	•	..
019	+++	+++	+++	+++	-	+	..	+++	+++	-	•	..
020	+++	++++	+++	+++	•	...	-	+	..	+	+++	-	•	..
021	+++	++++	+++	++	•	...	-	+	..	+	+++	-	•	..
027	+++	++++	+++	-	•	++	-	..	-	+	-	++	+++	-	•	..
028	+++	++++	+++	++	+	..	++	+++	-
029	+++	++++	+++	++	•	+	..	++	+++	-	•	..
030	+++	++++	+++	++	•	++	+++	-	•	..
031	+++	++++	+++	•	..	++	•	++	+++	-	•	..
032	+++	++++	+++	++	•	++	+++	-	•	..
034	+++	++++	+++	++	•	++	+++	-	•	..
035	+++	++++	+++	++	•	++	+++	-	•	..
036	+++	++++	+++	++	+	..	+	+++	-	•	..
037	+++	++++	+++	++	+	..	+	+++	-	•	..
038	+++	++++	+++	++	+	..	+	+++	-	•	..
039	+++	++++	+++	++	+	..	+	+++	-	•	..
047	+++	++++	+++	-	...-..	++	+	-	+	+++	-	•	..
050	+++	++++	+++	++	+	+++	-
052	+++	++++	+++-..	++	+	-	+	+++	-	•	..
055	+++	++++	+++	+	+	-	++	+++	-	...	-
061	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-	...	-
063	+++	++++	+++	++	+	+++	-	...	-
066	+++	++++	+++	++	+	+++	-	...	-
068	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-	...	-
069	+++	++++	+++	..	•	++	-	+++	-	...	-
072	+++	++++	+++	++	+	..	•	+++	-	...	-

ERGEBNISSE DER QUALITATIVEN SPEKTRALANALYSE

ZEICHENERKLÄRUNG:

(%=Gehaltsprozent der Gesamtprobe)

++++ = 30-40%

..... = 0,05-1%

+++ = 15-30%

.. = ca. 0,05%

++ = 5-15%

. = Nachweisgrenze

+ = 1-5%

... = ca. 1%

en- er	Mg 2852,1 Å	Si 2881,6 Å	Fe 3020,6 Å	Ni 3050 Å	Ba 3071,5 Å	Al 3092,7 Å	Cu 3247,5 Å	Na 3302,3 Å	Zn 3345,2 Å	Zr 3392 Å	Co 3353,5 Å	Ti 3653,5 Å	Ca 3933,7 Å	K 4047,2 Å	Sr 4077,7 Å	Cr 4289,7 Å
4	+++	++++	+++	++	+	..	+	+++	-	...	-
7	+++	++++	+++-	++	+	..	+	+++	-
8	+++	++++	+++	-	.	++	-	+	+++	-	...	-
9	++	++++	++++-	++	+	..	+	+++	-
0	+++	++++	+++-	++	+	..	+	+++	-
11	+++	++++	+++	++	-	..	-	+	+++	-	...	-
12	+++	++++	+++-	++	-	..	-	+	+++	-
13	+++	++++	+++-	+	-	..	-	+	-	++	+++	-
14	+++	++++	+++	+	-	+	..	+	+++	-
16	+++	++++	+++	++	-	+	+++	-
18	+++	++++	+++	..	.	+	..	-	+	+++	-
19	+++	++++	+++	+	+	+++	-
20	+++	++++	+++	+	-	+	+++	-
21	+++	++++	+++	++	-	-	+	+++	-
22	+++	++++	+++	++	-	+	+++	-
23	+++	++++	+++	++	-	+	+++	-
24	+++	++++	+++	++	-	+	+++	-
29	+++	++++	+++	++	+	..	++	+++	-
30	+++	++++	+++-	++	+	..	++	+++	-
34	++	+++	+++-	+	+	..	++	+++	-
35	+++	++++	+++-	++	+	-	++	+++	-
37	+++	++++	+++	..	.	+	+	..	++	+++	-
38	+++	++++	+++	+	+	..	++	+++	-
41	+++	++++	+++	++	++	+++	-

ERGEBNISSE DER QUALITATIVEN SPEKTRALANALYSE

ZEICHENERKLÄRUNG:

(%-Gehaltprocente der Gesamtprobe)

++++ = 30-40%

..... = 0,03-1%

+++ = 15-30%

.. = ca. 0,03%

++ = 5-15%

. = Nachweisgrenze

+ = 1-5%

... = ca. 1%

en- er	Mg 2852,1 Å	Si 12881,6 Å	Fe 3020,6 Å	Ni 3050 Å	Ba 3071,5 Å	Al 3092,7 Å	Cu 3247,5 Å	Na 3302,3 Å	Zn 3345,2 Å	Zr 3392 Å	Co 3353,5 Å	Ti 3653,5 Å	Ca 3933,7 Å	K 4047,2 Å	Sr 4077,7 Å	Cr 4289,7 Å
2	+++	++++	+++-..	++	++	+++	-
4	+++	++++	+++	+	+	+++	-
5	+++	+++	+++-..	++	++	+++	-
7	+++	++++	+++	++	++	+++	-
9	++	++++	+++	+-..	+	+++	-	+	..
10	+++	++++	+++	++	++	+++	-	+	..
11	+++	++++	+++	++	++	+++	-	+	..
12	+++	++++	+++	..	.	++	+	+++	-
13	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-	+	..
14	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
15	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
16	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
17	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
18	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
19	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
20	+++	++++	+++-..	++	+	+++	-
21	+++	++++	+++	++	+	+++	-
22	+++	++++	+++	+	+	+++	-
23	+++	++++	+++	+	+	+++	-
24	+++	++++	+++	+	+	+++	-
25	+++	++++	+++	+	+	+++	-
26	+++	++++	+++	+	+	+++	-
27	+++	++++	+++	+	..	-	+	+++	-
28	+++	++++	+++	++	+	+++	-
29	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
30	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
31	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
32	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
33	+++	++++	+++-..	+	+	..	+	+++	-
34	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
35	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
36	+++	++++	+++	+	+	+++	-
37	+++	++++	+++	+	..	-	+	+++	-
38	+++	++++	+++	++	+	+++	-
39	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
40	+++	++++	+++	+	+	+++	-
41	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
42	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
43	+++	++++	+++-..	+	+	..	+	+++	-
44	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
45	+++	++++	+++	+	+	..	+	+++	-
46	+++	++++	+++	..	.	+	+	+++	-
47	+++	++++	+++	+	+	+++	-
48	+++	++++	+++	-	..	+	+	+++	-
49	+++	++++	+++	+	+	+++	-
50	+++	++++	+++	+	+	+++	-
51	+++	++++	+++	+	+	+++	-
52	+++	++++	+++	+	+	+++	-
53	+++	++++	+++	+	+	+++	-
54	+++	++++	+++	+	+	+++	-
55	+++	++++	+++	+	+	+++	-
56	+++	++++	+++	+	+	+++	-
57	+++	++++	+++	+	+	+++	-
58	+++	++++	+++	+	+	+++	-
59	+++	++++	+++	+	+	+++	-
60	+++	++++	+++	+	+	+++	-
61	+++	++++	+++	+	+	+++	-
62	+++	++++	+++	+	+	+++	-
63	+++	++++	+++	+	+	+++	-
64	+++	++++	+++	+	+	+++	-
65	+++	++++	+++	+	+	+++	-
66	+++	++++	+++	+	+	+++	-
67	+++	++++	+++	+	+	+++	-
68	+++	++++	+++	+	+	+++	-
69	+++	++++	+++	+	+	+++	-
70	+++	++++	+++	+	+	+++	-
71	+++	++++	+++	+	+	+++	-
72	+++	++++	+++	+	+	+++	-
73	+++	++++	+++	+	+	+++	-
74	+++	++++	+++	+	+	+++	-
75	+++	++++	+++	+	+	+++	-
76	+++	++++	+++	+	+	+++	-
77	+++	++++	+++	+	+	+++	-

ERGEBNISSE DER QUALITATIVEN SPEKTRALANALYSE

ZEICHENERKLÄRUNG:

(%-Gehaltprocente der Gesamtprobe)

++++ = 30-40%

... = 0,03-1%

+++ = 15-30%

.. = ca. 0,03%

++ = 5-15%

. = Nachweisgrenze

+ = 1-5%

... = ca. 1%

Ben- mer	Mg 2852,1 Å	Si 12881,6 Å	Fe 3020,6 Å	Ni 3050 Å	Ba 3071,5 Å	Al 3092,7 Å	Cu 3247,5 Å	Na 3302,3 Å	Zn 3345,2 Å	Zr 3392 Å	Co 3353,5 Å	Ti 3653,4 Å	Ca 3933,7 Å	K 4047,2 Å	Sr 4077,7 Å	Cr 4289,7 Å
9	+++	++++	+++	+	+	+++	-
10	+++	++++	+++	+	+	+++	-
13	+++	++++	+++	+	+	+++	-
15	+++	++++	+++	+	+	+++	-
16	+++	++++	+++	..	.	+	+++	-
17	+++	++++	+++	+	+	+++	-
19	+++	++++	+++	+	+	+++	-
18	+++	++++	+++	..	.	+	+++	-
13	+++	++++	+++	..	.	+	+++	-
18	+++	++++	+++	+	+++	-
11	+++	++++	+++	+	+	+++	-
14	+++	++++	+++	+	+++	-
13	+++	++++	+++	+	+++	-
14	+++	++++	+++	+	+++	-
15	+++	++++	+++	+	+++	-
12	+++	++++	+++	+	+	+++	-
14	+++	++++	+++	+	+++	-
16	+++	++++	+++	+	+++	-
9	+++	++++	+++	+++	-
1	+++	++++	+++	+	+++	-
2	+++	++++	+++	+	+++	-
3	+++	++++	+++	+	+	+++	-
5	+++	++++	+++	+	+	+++	-
7	+++	++++	+++	..	.	+	..	.	-	+++	-
2	+++	++++	+++	+	+	+++	-
3	+++	++++	+++	+	+	+++	-
6	+++	++++	+++	+	+	+++	-
6	+++	++++	+++	+	++	+++	-
7	+++	++++	+++	+	++	+++	-
8	+++	++++	+++	+	+++	-	+++	..
9	+++	++++	+++	+	..	+	+++	-
1	+++	++++	+++	+	..	+	+++	-
8	+++	++++	+++	+	+++	-
10	+++	++++	+++	+++	-
12	+++	++++	+++	+	..	+	+++	-

ERGEBNISSE DER QUALITATIVEN SPEKTRALANALYSE

ZEICHENERKLÄRUNG:

++++ = 30-40%
+++ = 15-30%
++ = 5-15%
+ = 1-5%
... = ca. 1%

(%Gehaltsprozent der Gesamtprobe)
... = 0,03-1%
.. = ca. 0,02%
• = Nachweisgrenze

Anlage I e

Proben- nr.	Mg 2852,1 Å	Si 2881,6 Å	Fe 3020,6 Å	Ni 3050 Å	Ba 3071,5 Å	Al 3092,7 Å	Cu 3247,5 Å	Na 3302,3 Å	Zn 3345,2 Å	Zr 3392 Å	Co 3353,5 Å	Ti 3653,4 Å	Ca 3933,7 Å	K 4047,2 Å	Sr 4077,7 Å	Cr 4289,7 Å
3	+++	++++	+++	+	..	•	+	+++	-
5	+++	++++	+++	+	+++	-	+	..
6	+++	++++	+++	+	..	•	+++	-
7	+++	++++	+++	+	..	•	+++	-
2	+++	++++	+++	+	..	•	+++	-
3	+++	++++	+++	+	..	•	+	+++	-
4	+++	++++	+++	+	+	+++	-
5	+++	++++	+++	+	+	+++	-
10	+++	++++	+++	+	+	+++	-
11	+++	++++	+++	+	+	+++	-
12	+++	++++	+++	+	..	•	+	+++	-
13	+++	++++	+++	+	..	•	+	+++	-
14	+++	++++	+++	+	-	+	+++	-
15	+++	++++	+++	•	+	+++	-
16	+++	++++	+++	++	•	...	-	+	+++	-
16	+++	++++	+++	-	..	++	-	..	-	+	+++	-
18	+++	++++	+++	-	..	++	-	..	-	+	+++	-
0	+++	++++	+++	-	..	++	-	•	+	+++	-
3	+++	++++	+++	++	..	•	+	+++	-
4	+++	++++	+++	++	..	•	+	+++	-
5	+++	++++	+++	++	..	•	+	+++	-
6	+++	++++	+++	++	..	•	-	+	+++	-
7	+++	++++	+++	++	-	+	+++	-
8	+++	++++	+++	+	-	+++	-
9	+++	++++	+++	+	-	+++	-
1	+++	++++	+++	+	-	+++	-
2	+++	++++	+++	+	-	+++	-
3	+++	++++	+++	+	-	+	++	-
5	+++	++++	+++	+	-	++	-
7	+++	++++	+++	+	-	++	-
9	+++	++++	+++	+	-	++	-
1	+++	++++	+++	-	..	+	-	++	-
2	+++	++++	+++	++	+	+++	-
3	+++	++++	+++	++	+	+++	-
4	+++	++++	+++	++	+	+++	-
5	+++	++++	+++	++	+	+++	-

Die Berechnung der Nachweisgrenze für Ni bei der Standardprobe BCR-1 und der Probe 112

Gemessen wurden die Analysenlinien (Element+Untergrund, Untergrund, Vergleichselement+Untergrund und Untergrund) am Schnellphotometer G II, Plattennummer P98088 und P37 27.012.79

Spek- trum	W L+U/U	$\frac{W}{\bar{g}}$	Y	$Y_{L+U}-Y_U$	Y_L-D	Y_L	W_{V+U}/UV	$\frac{W_V}{\bar{g}}$	Y_{LV}	$Y_L-Y_{LV}=\Delta Y$	$\bar{X}\Delta Y$	$\pm s$	$I_G = \bar{X}_{Bl} + 3\sqrt{2 \cdot s}$
6	-0,79	-0,79:1,43	0,3	0,3-0,16=	0,14-0,56	-0,42	0,42	0,42:1,43	0,91	0,42-0,91	1,470,107		$gI_G = -1,4703 + 0,453$
	-1,09	-1,09:1,43	0,16	0,14			∞	—		=-1,33			
7	-0,81	-0,81:1,43	0,28	0,28-0,2=	0,08-0,774	-0,694	0,39	0,39:1,43	0,89	0,694-0,89			$gI_G = -1,018$ $I_G = 0,096$ $C_{Ni} = 4,6 \text{ PPM}$ $C_{Ni} \approx 5 \text{ PPM}$
	-1,004	-1,00:1,43	0,2	0,08			∞	—		=-1,584			
6	-0,72	-0,72:1,33	0,34	0,34-0,22=	0,12-0,617	-0,497	0,4	0,4:1,33	0,96	-0,497-0,96			
	-0,95	-0,95:1,33	0,22	0,12			∞	—		=-1,457			
7	-0,74	-0,74:1,33	0,33	0,33-0,22=	0,11-0,650	-0,54	0,41	0,41:1,33	0,97	-0,54-0,97			
	-0,95	-0,95:1,33	0,22	0,11			∞	—		=-1,51			

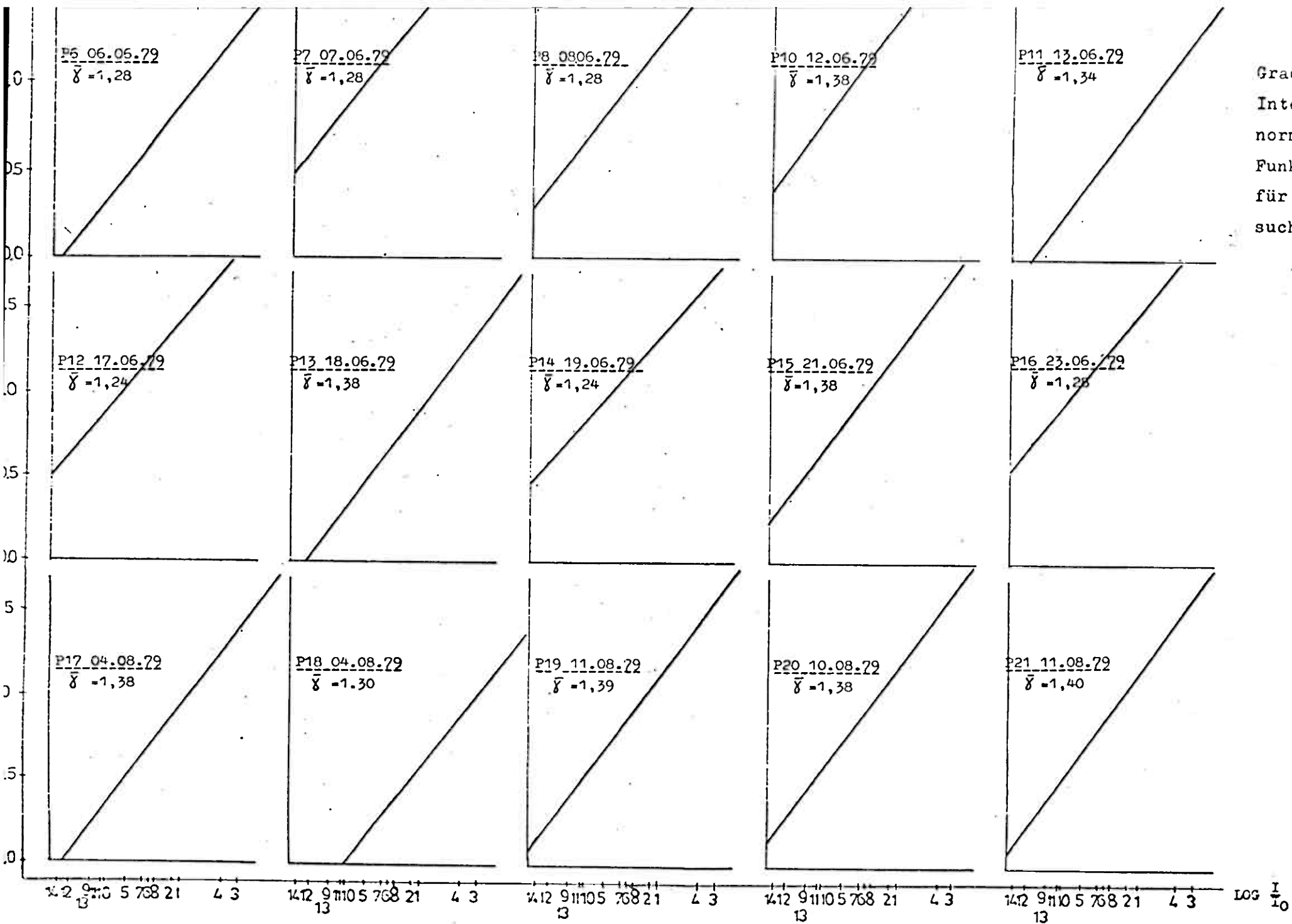
W = SEIDEL'scher Schwärzungswert, L = Elementlinie, U = Untergrund, \bar{g} = Gradation der Platte bei 3050 Å (1,43 u. 1,33)

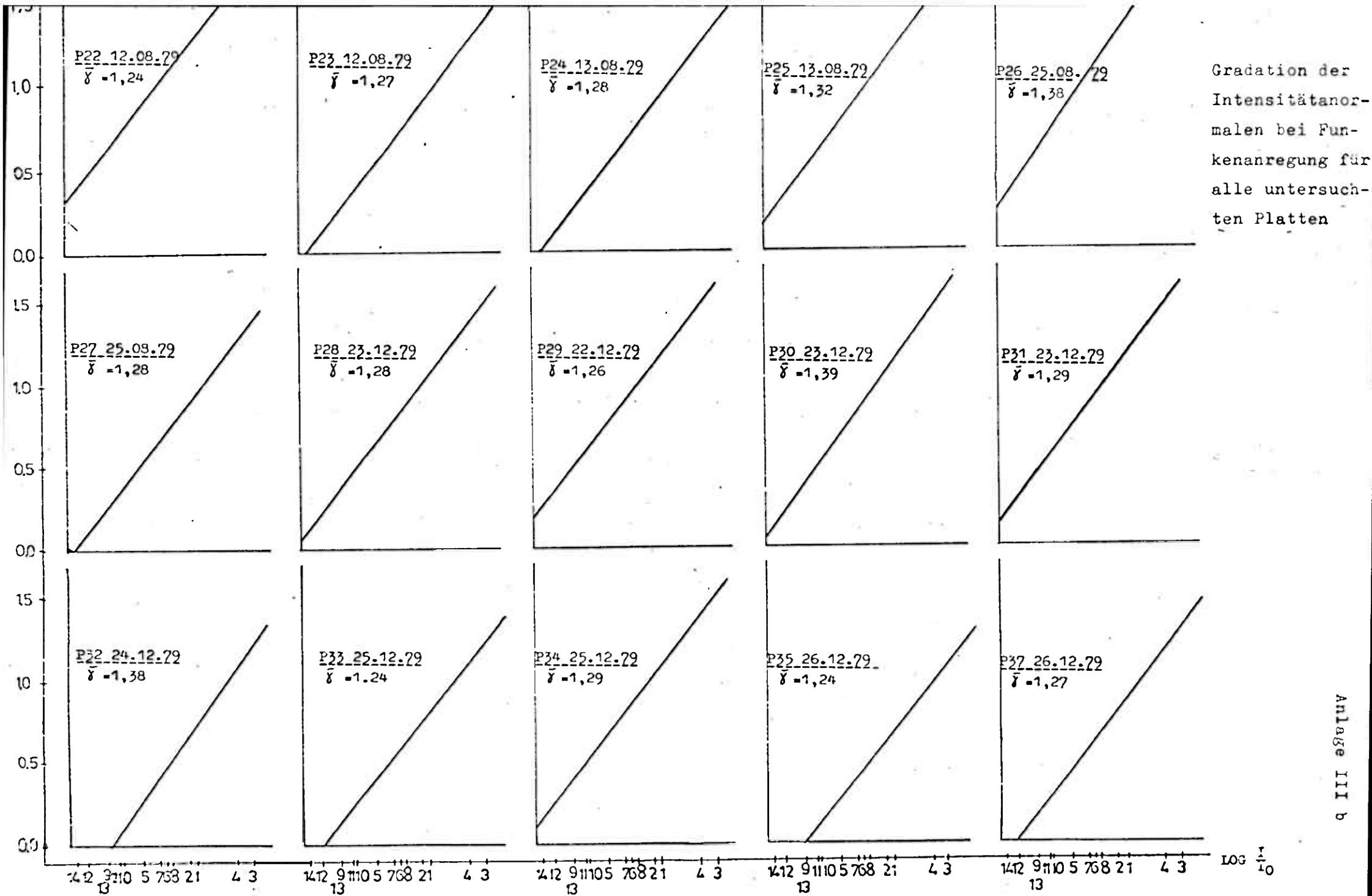
Y = Logarithmus der Intensität, Ermittlung mittels Gradationskurve (3050 Å)

D = Tabellenwert für die SEIDEL-Transformation, SEITH-RUTHARDT (1970) S.70-72, V = Vergleichselement

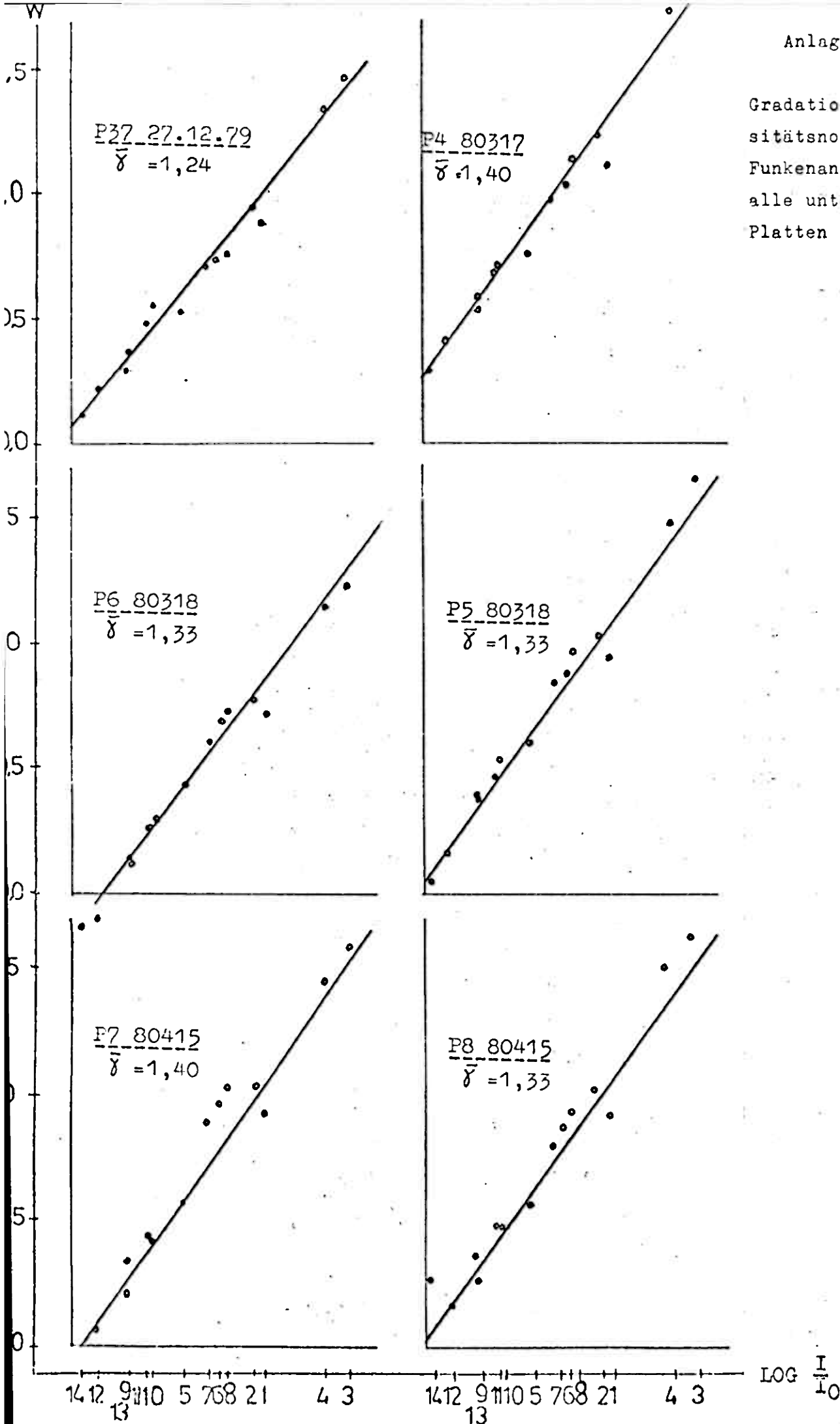
ΔY = Intensitätsdifferenz, \bar{X} = Mittelwert, s = Standardabweichung, I_G = Intensität der Nachweisgrenze

C_G = Konzentration der Nachweisgrenze, Berechnung aus der Haupteichkurve





Gradation der Intensitätsnormalen bei Funkenanregung für alle untersuchten Platten



BESCHREIBUNG FÜR DAS BASIC-PROGRAMM "QUANT-SPEKTR-P 10"
FÜR DIE QUANTITATIVE AUSWERTUNG VON SPEKTRALLINIEN MIT
INNEREM STANDARD

- 10 - 90 Vorbereitungen für Rechner und Drucker
- 100 Funktion: SEIDEL-Transformation
- 110 - 190 Gespeicherte Daten für Auswertung und Eichkurven
- 200 - 300 Auswahl des Auswertemodus und Anzeige der benutz-
 ten Daten
- 301 - 370 Eingabe von Daten für Platte und Probe
- 375 - 602 Eingabe der Spektren-Nummer
- 605 - 630 Eingabe: Ausschlag für Linie und Untergrund der Ver-
 gleichslinie
- 640 - 1000 Intensität der Vergleichslinie wird gleich EINS ge-
 setzt
- 1010 - 1100 Normierte Vergleichslinie und zugehöriger Untergrund
 wird für Kontrollzwecke ausgedruckt
- 1101 - 2050 Eingabe der Ausschläge für die jeweilige Linie und
 den zugehörigen Untergrund. Auswertung unter Berück-
 sichtigung der Vergleichslinie
- 2400 - 2490 Verzweigung für weitere Bearbeitung (Platte, Pro-
 be, Spektrum, Ende)
- 2500 - 3415 Berechnung, Anzeige und Ausdrucken der Mittelwerte
 der Ergebnisse
- 4000 - 4190 Gültigkeitsprüfungen für Linie und Untergrund
- 4990 Ende der Auswertung

Gradation der untersuchten Platten bei 3050 Å, 3250 Å und 3450 Å und Gradation der Intensitätsnormalen

Nr.	\bar{y}_{IN}	$\bar{y}_{3050\text{Å}}$	$\bar{y}_{3250\text{Å}}$	$\bar{y}_{3450\text{Å}}$	Plattennummer	Bemerkung
1	1,28	1,38	1,46	1,59	P6 06.06.79	
2	1,28	1,38	1,46	1,59	P7 07.06.79	
3	1,28	1,38	1,46	1,59	P8 08.06.79	
4	1,38	1,48	1,58	1,72	P10 12.06.79	17sec abgefunkt
5	1,34	1,44	1,53	1,67	P11 13.06.79	im 4% Bereich gemessen
6	1,24	1,33	1,42	1,54	P12 17.06.79	
7	1,38	1,48	1,58	1,72	P13 18.06.79	
8	1,24	1,33	1,42	1,54	P14 19.06.79	
9	1,38	1,48	1,58	1,72	P15 21.06.79	
10	1,28	1,38	1,46	1,59	P16 23.06.79	
11	1,38	1,48	1,58	1,72	P17 04.08.79	
12	1,30	1,40	1,48	1,62	P18 04.08.79	5sec Bogen, 5sec Funke
13	1,39	1,49	1,59	1,73	P19 11.08.79	
14	1,38	1,48	1,58	1,72	P20 10.08.79	
15	1,40	1,50	1,60	1,74	P21 11.08.79	
16	1,24	1,33	1,42	1,54	P22 12.08.79	
17	1,27	1,37	1,45	1,58	P23 12.08.79	
18	1,28	1,38	1,46	1,59	P24 13.08.79	
19	1,32	1,42	1,51	1,64	P25 13.08.79	
20	1,38	1,48	1,58	1,72	P26 25.08.79	
21	1,28	1,38	1,46	1,59	P27 25.08.79	
22	1,28	1,38	1,46	1,59	P28 23.12.79	
23	1,26	1,35	1,44	1,57	P29 22.12.79	
24	1,39	1,49	1,59	1,73	P30 23.12.79	
25	1,29	1,39	1,47	1,61	P31 23.12.79	
26	1,38	1,48	1,58	1,72	P32 24.12.79	
27	1,24	1,33	1,42	1,54	P33 25.12.79	
28	1,29	1,39	1,47	1,61	P34 25.12.79	
29	1,24	1,33	1,42	1,54	P35 26.12.79	
30	1,27	1,37	1,45	1,58	P36 26.12.79	
31	1,24	1,33	1,42	1,54	P37 27.12.79	
32	1,40	1,50	1,60	1,74	P4 80317	
33	1,33	1,43	1,52	1,66	P5 80318	
34	1,33	1,43	1,52	1,66	P6 80318	
35	1,40	1,50	1,60	1,74	P7 80415	
36	1,33	1,43	1,52	1,66	P8 80415	
37	1,28	1,43	1,54	1,66	P9 8088	
38	1,25	1,37	1,45	1,52	B-Gra.800625	20°C u. 4 min
39	1,28	1,47	1,54	1,63	B-Gra.800626	20°C u. 5 min
40	1,44	1,57	1,64	1,73	B-Gra.800626	24°C u. 6 min

Hiermit erkläre ich an Eides statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig abgefaßt und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Ich erkläre ferner, daß diejenigen Stellen der Arbeit, die anderen Werken wörtlich oder dem Sinne nach entnommen sind, in jedem Falle unter Angabe der Quellen kenntlich gemacht sind.

Frankfurt, den 10.03.1981

Karlheinz Vahedi

LEBENS LAUF

24. 12. 1948	geboren in TEHERAN - IRAN
1955 - 1961	Besuch der Djelveh-Schule(Grundschule) in ESTEHARD-KARAJ
1961 - 1964	Besuch der Djelveh-Schule(Mittelschule) in ESTEHARD-KARAJ
1964 - 1968	Besuch der Saidolulama-Schule(Gymnasium) in TEHERAN
September 1968	Abitur an der Saidolulama-Schule
1969 - 1971	Militärdienst in KARAJ und ISFAHAN
Januar 1972	Beginn des Auslandsaufenthaltes in DEUTSCHLAND
1.4.1972 - 20.3.1973	Besuch des Studienkollegs in FRANKFURT
1.4.1973 - 30.9.1973	Beginn des Studiums der Mineralogie an der Justus-Liebig-Universität in GIESSEN
1.10.1973	Studium der Mineralogie an der Johann- Wolfgang-Goethe-Universität in FRANK- FURT
10.2.1977	Vorprüfung für Diplom-Mineralogen ab- gelegt
20.2.1978 - 14.4.1978	Berufspraktikum im Versuchsatomkraft- werk KAHL (Karlstein/Main)
1.8.1978 - 31.8.1978	Berufspraktikum beim Hessischen Landes- amt für Bodenforschung WIESBADEN
April 1978	Beginn der Diplomarbeit

geo
Biochemical Exploration
for

The Nonbarrier Biogeochemical
Exploration for Mineral Deposits
(on the examples of beryllium,
polymetallic and molybdenum
deposits)

